

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE
À L'OBTENTION DE LA
MAÎTRISE EN GÉNIE ÉLECTRIQUE
M. Ing.

PAR
Cyril DARAN-DANEAU

CARACTÉRISATION DIÉLECTRIQUE DE NANOCOMPOSITES LLDPE/NANO-
GLAISES : FIDÉLITÉ DES TECHNIQUES ET PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

MONTRÉAL, LE 6 JUILLET 2012



Cyril DARAN-DANEAU, 2012



Cette licence [Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY
CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ
PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

Pr Éric David, directeur de mémoire
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

Dr Michel Fréchette, codirecteur
Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ)

Pr Sylvain G. Cloutier, président du jury
Département de génie électrique à l'École de technologie supérieure

Pre Martine Dubé, membre du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 5 JUILLET 2012

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je remercie Pr Éric David et Dr Michel Fréchette, respectivement directeur et codirecteur de mémoire pour leur disponibilité et l'encadrement qu'ils m'ont apportés ainsi que pour les discussions tant formelles qu'informelles qui animèrent nos échanges.

Je remercie aussi mes collègues, Dre Christèle Vanga, Mme Ioana Preda, Dr Hugues Couderc et M. Sylvio Savoie pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée et l'atmosphère de joie et d'entraide qu'ils ont su bâtir.

Je remercie Drs Réjean Girard, Gaétan Lantagne et Denis Faubert, respectivement chef expertise – Science des matériaux, directeur scientifique de l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec et directeur de l'Institut de Recherche d'Hydro-Québec pour m'avoir permis d'effectuer mon mémoire au sein de l'IREQ et je remercie le Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies et le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada pour l'appui financier qu'ils m'ont fourni.

Je remercie les départements de Génie Électrique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon et de l'École de Technologie Supérieure de Montréal pour la formation scientifique et humaine qui m'a été transmise.

Je remercie bien-entendu mon colocataire de toujours, Simon, pour avoir partagé bien plus que trois appartements et demi ensemble. Je remercie aussi mes amis (que l'on ne choisit malheureusement pas) tant auscitains Julie, Noror, Boost, Paul, Franco et Seb qu'insaliens Quotèp, Gui, L'ermite chinois, Lola, Nath, FX, Llermo, Juju, Nono et Cécé, et finalement montréalais Claire, Rom et Nico pour tous ces souvenirs passés mais surtout pour ceux qu'ils nous restent à construire.

Enfin et surtout, je remercie ma famille, Éric, Brigitte, Aymeric, Sarah et Émilie, que j'aime, de m'avoir toujours soutenue dans mes choix et d'être présente à mes côtés.

CARACTÉRISATION DIÉLECTRIQUE DE NANOCOMPOSITES LLDPE/NANO-GLAISES : FIDÉLITÉ DES TECHNIQUES ET PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

Cyril DARAN-DANEAU

RÉSUMÉ

Afin de répondre aux besoins énergétiques du futur, l'isolation, pièce maîtresse des équipements Haute Tension, doit se réinventer. Les nanodiélectriques semblent constituer la promesse d'une rupture technologique majeure. En s'appuyant sur des nanocomposites à matrice polyéthylène linéaire basse densité renforcée par des nano-glaises et fabriqués à partir d'un mélange maître commercial, le présent mémoire vise à caractériser la fidélité des techniques de mesures appliquées aux nanodiélectriques ainsi que les propriétés diélectriques de ces matériaux. Ainsi, la fidélité de la spectroscopie diélectrique tant fréquentielle que temporelle est analysée avec une emphase particulière sur la technique de métallisation par pulvérisation cathodique des échantillons et sur la transposition du domaine temporel au domaine fréquentiel des mesures. De même, lors d'une mesure de rigidité diélectrique, le rôle significatif du milieu environnant et de l'épaisseur des échantillons sur la variation du paramètre d'échelle α est montré et analysé en lien avec la présence des décharges partielles surfaciques. En tenant compte de ces limites et pour différentes compositions massiques de nanoparticules, l'évolution de la permittivité complexe des nanodiélectriques en fonction de la fréquence, leur linéarité ainsi que leur conductivité en fonction du champ électrique est étudiée en lien avec le rôle que semble jouer l'interface nanométrique. De même, l'évolution de la rigidité diélectrique en fonction de la composition massique en nano-glaises est investiguée en lien avec l'amélioration de la résistance aux décharges partielles que semble introduire les nanoparticules. Enfin, une ouverture vers la nanostructuration des isolations des câbles souterrains est proposée en s'appuyant d'un côté sur la caractérisation diélectrique de nanodiélectriques à matrice polyéthylène renforcée par des nano-glaises ou des nano-silices et de l'autre sur une analyse succincte des coûts.

Mots-clés : nanodiélectrique, polyéthylène linéaire basse densité, nano-glaises, spectroscopie diélectrique, rigidité diélectrique

CARACTÉRISATION DIÉLECTRIQUE DE NANOCOMPOSITES LLDPE/NANO-GLAISES : FIDÉLITÉ DES TECHNIQUES ET PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

Cyril DARAN-DANEAU

ABSTRACT

In order to answer the energetic needs of the future, insulation, which is the central piece of high voltage equipment, has to be reinvented. Nanodielectrics seem to be the promise of a mayor technological breakthrough. Based on nanocomposites with a linear low density polyethylene matrix reinforced by nano-clays and manufactured from a commercial master batch, the present thesis aims to characterise the accuracy of measurement techniques applied on nanodielectrics and also the dielectric properties of these materials. Thus, dielectric spectroscopy accuracy both in frequency and time domain is analysed with a specific emphasis on the impact of gold sputtering of the samples and on the measurements transposition from time domain to frequency domain. Also, when measuring dielectric strength, the significant role of surrounding medium and sample thickness on the variation of the α scale factor is shown and analysed in relation with the presence of surface partial discharges. Taking into account these limits and for different nanoparticles composition, complex permittivity as a function of frequency, linearity and conductivity as a function of applied electric field is studied with respect to the role that seems to play nanometrics interfaces. Similarly, dielectric strength variation as a function of nano-clays content is investigated with respect to the partial discharge resistance improvement that seems be induced by nanoparticle addition. Finally, an opening towards nanostructuration of underground cables' insulation is proposed considering on one hand the dielectric characterisation of polyethylene matrix reinforced by nano-clays or nano-silica nanodielectrics and on the other hand a succinct cost analysis.

Keywords: nanodielectric, linear low density polyethylene, nanoclays, dielectric spectroscopy, dielectric breakdown

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 LES MATÉRIAUX DIÉLECTRIQUES SOLIDES	7
1.1 Polarisation électrique.....	8
1.1.1 Polarisation statique des diélectriques.....	8
1.1.2 Permittivité électrique statique	10
1.1.3 Mécanismes de polarisation.....	14
1.2 Conduction électrique.....	16
1.3 Relation de Clausius-Mossotti	16
1.4 Fonction de réponse dans le domaine du temps.....	17
1.5 Réponse diélectrique dans le domaine des fréquences	18
1.6 Relation entre permittivité réelle et imaginaire	20
1.7 Rupture diélectrique des isolants solides	21
1.8 Les nanodiélectriques.....	23
1.8.1 Une nouvelle classe d'isolant.....	23
1.8.2 Les possibilités des nanodiélectriques	25
1.8.3 Le contrôle des paramètres de fabrication	25
CHAPITRE 2 FABRICATION DES NANODIÉLECTRIQUES	27
2.1 Matrice Polymérique - Polyéthylène linéaire basse densité	27
2.2 Mélange maître – LLDPE/nano-glaises.....	28
2.3 Préparation des nanodiélectriques.....	29
2.3.1 Composition des nanodiélectriques	29
2.3.2 Extrusion des nanodiélectriques	30
2.3.3 Mise en forme des plaques.....	31
2.4 Caractérisation de l'intercalation des nano-glaises.....	31
CHAPITRE 3 SPECTROSCOPIE DIÉLECTRIQUE	35
3.1 Spectroscopie Fréquentielle.....	35
3.1.1 Principe de la mesure	35
3.1.2 Appareillage et caractéristique de la mesure	38
3.1.3 Caractérisation et quantification des sources d'incertitudes de la mesure	38
3.1.3.1 Précision de l'appareillage et références.....	39
3.1.3.2 Câblage	41
3.1.3.3 Effet de bord	41
3.1.3.4 Non-planéité de l'échantillon.....	42
3.1.3.5 Utilisation de feuillets conducteurs.....	45
3.1.3.6 Métallisation de la surface des échantillons par pulvérisation cathodique	45
3.2 Spectroscopie Temporelle et Conductivité	48
3.2.1 Principe de la mesure	49
3.2.2 Transposition du domaine temporel au domaine fréquentiel.....	51

3.2.2.1	Transformée de Fourier analytique	52
3.2.2.2	Approximation d'Hamon	53
3.2.3	Appareillage et caractéristique de la mesure	54
3.2.4	Caractérisation et quantification des limites de la mesure	55
3.2.4.1	Temps d'acquisition	56
3.2.4.2	Limites de la transposition du domaine temporel au domaine fréquentiel	57
3.3	Conclusion sur les méthodologies de mesures	60
CHAPITRE 4 RIGIDITÉ DIÉLECTRIQUE		63
4.1	Principe de la mesure	63
4.2	Appareillage et caractéristique de la mesure	65
4.2.1	Contrôle de l'épaisseur des échantillons	66
4.3	Influence du milieu environnant et de l'épaisseur sur la variation relative de la rigidité diélectrique de nanodiélectriques	67
4.3.1	Définition de l'étude	67
4.3.2	Résultats expérimentaux	69
4.3.3	Modélisation et discussion	73
4.4	Conclusion sur la méthodologie de mesure	77
CHAPITRE 5 RÉPONSE DIÉLECTRIQUE ET CONDUCTIVITÉ DES NANODIÉLECTRIQUES LLDPE/NANO-GLAISES		79
5.1	Méthodologie expérimentale	79
5.1.1	Carte de relaxation	79
5.1.2	Fonction de réponse temporelle transposée dans le domaine des fréquences	80
5.1.3	Conductivité	81
5.2	Résultats expérimentaux et discussion	82
5.2.1	Carte de relaxation	82
5.2.2	Fonction de réponse temporelle transposée dans le domaine des fréquences	87
5.2.3	Conductivité	91
5.3	Conclusion	93
CHAPITRE 6 RIGIDITÉ DIÉLECTRIQUE DES NANODIÉLECTRIQUES LLDPE/NANOARGILES		95
6.1	Méthodologie expérimentale	95
6.2	Résultats expérimentaux et discussion	96
6.3	Conclusion	99
CHAPITRE 7 ISOLATION NANOSTRUCTURÉE DES CÂBLES SOUTERRAINS, UN PAS VERS LE FUTUR ?		101
7.1	Nanostructuration sur la base des nano-glaises	101
7.1.1	Tension d'utilisation et durée de vie	102
7.1.2	Pertes diélectriques	103
7.1.3	Température de fusion	103

7.2	Nanostructuration sur la base des nano-silices	104
7.3	Analyse des coûts.....	105
CONCLUSION.....		111
ANNEXE I	FONCTION DE RÉPONSE DIÉLECTRIQUE	115
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		117

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 2.1 Nom et composition massique des échantillons	30
Tableau 4.1 Identification des échantillons	67
Tableau 4.2 Caractéristiques diélectriques des milieux environnants	68
Tableau 4.3 Configuration échantillons/milieu environnant testée	68
Tableau 4.4 Estimation des paramètres Weibull pour chaque combinaison	69
Tableau 4.5 Tension d'apparition des décharges partielles et nombre total de décharges de leur apparition jusqu'à la rupture	73
Tableau 5.1 Identification des échantillons de spectroscopie fréquentielle.....	80
Tableau 5.2 Identification des échantillons de spectroscopie temporelle.....	81
Tableau 6.1 Identification des échantillons	95
Tableau 6.2 Estimation des paramètres Weibull pour chaque nanodiélectrique	96

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Polarisation d'un matériau diélectrique9
Figure 1.2	Schéma du potentiel d'un dipôle10
Figure 1.3	Charges sur les armatures d'un condensateur a. Dans le vide b. Avec un matériau diélectrique.....12
Figure 1.4	Mécanismes de polarisation et temps d'établissement14
Figure 1.5	Représentation schématique de la dépendance fréquentielle des parties réelles et imaginaires de la permittivité pour les principaux mécanismes de polarisation21
Figure 2.1	Granules de polyéthylène linéaire basse densité FPS 117-D de Nova Chemicals.....27
Figure 2.2	Technique de fabrication du mélange-maître nanoMax® de Nanocor.....28
Figure 2.3	Structure moléculaire et traitement de surface des nano-glaises de Nanocor.....29
Figure 2.4	Pastilles de nanocomposites à la sortie de l'extrudeuse31
Figure 2.5	Image TEM à 100nm d'un échantillon LLDPE/nano-glaises 97/3 %.....32
Figure 2.6	Image TEM à 20nm d'un échantillon LLDPE/nano-glaises 97/3 %.....33
Figure 3.1	Configuration plan-plan a. Représentation spatiale b. Représentation plane36
Figure 3.2	Représentation dans un diagramme de phase du courant, de la tension et l'angle de perte.....37
Figure 3.3	Spécification de la précision de l'analyseur de réponse fréquentielle Alpha-A de Novocontrol.....40
Figure 3.4	Représentation sous forme de circuit électrique de l'effet de bord42
Figure 3.5	Représentation schématique de la non-planéité des échantillons43
Figure 3.6	Représentation sous forme de circuit électrique des entrefers.....43

Figure 3.7	Représentation schématique de l'utilisation de feuillets conducteurs	45
Figure 3.8	Comparaison de l'effet de la métallisation des surfaces sur la permittivité réelle et la tangente de perte mesurées pour du LLDPE 100% aux températures de 23°C et 30°C.....	46
Figure 3.9	Comparaison de l'effet de la métallisation des surfaces sur la permittivité réelle et la tangente de perte mesurée pour du LLDPE 100% aux températures de 23°C avant et après le cycle de température...48	
Figure 3.10	Représentation schématique d'un montage de spectroscopie diélectrique.49	
Figure 3.11	Courants de polarisation et de dépolarisation en fonction du temps pour un échantillon de LLDPE/nano-glaises 95/5 et une tension continue de 800V	55
Figure 3.12	Courants de conduction en fonction du temps pour un échantillon de LLDPE/nano-glaises 95/5 et une tension continue de 800V	56
Figure 3.13	Fonction de réponse et sa courbe de lissage tel que défini à l'équation (3.24) en fonction du temps pour un échantillon de LLDPE/nano-glaises 95/5 et une tension continue de 800V	57
Figure 3.14	Permittivité réelle et imaginaire en fonction de la fréquence pour les mesures de spectroscopie fréquentielle (SF) et de spectroscopie temporelle (ST) transposées dans le domaine des fréquences par transformée de Fourier analytique et approximation d'Hamon.....	58
Figure 3.15	Permittivité imaginaire en fonction de la fréquence pour les mesures de spectroscopie fréquentielle (SF) et de spectroscopie temporelle (ST) approximée par Hamon pour les courants de polarisation et de dépolarisation.....	59
Figure 4.1	Configuration d'une mesure de rigidité diélectrique	64
Figure 4.2	Probabilité cumulative de rupture diélectrique en fonction du champ électrique représentée sur diagramme de probabilité Weibull	70
Figure 4.3	Décharges partielles en fonction de la tension appliquée a. Amplitude de la décharge (en nC) et code couleur correspondant au nombre de décharges b. Nombre de décharges dans un repère logarithmique.....	72
Figure 4.4	Modélisation de la distribution du champ électrique. L'inlet représente la configuration de la modélisation et la figure représente trois cas agrandis correspondant à la zone encadrée de rouge au centre des électrodes	74

Figure 5.1	Permittivités relative réelle et imaginaire en fonction de la fréquence pour un échantillon référence de LLDPE pur et à différentes températures.....	82
Figure 5.2	Permittivités relative réelle et imaginaire en fonction de la fréquence pour un échantillon LLDPE/nano-glaises 97/3 et à différentes températures.....	84
Figure 5.3	Permittivités relatives réelles et imaginaires en fonction de la fréquence des nanodiélectriques LLDPE 0, 1, 3 et 5% à 20°C.....	86
Figure 5.4	Permittivités relatives réelles et imaginaires en fonction de la fréquence des nanodiélectriques LLDPE 0, 1, 3 et 5% à 60°C.....	86
Figure 5.5	Courants de polarisation et de dépolarisation en fonction du temps pour des tensions de polarisation de 400, 600, 800 et 1000V pour du LLDPE/nano-glaises 97/3 %.....	87
Figure 5.6	Courants de polarisation et de dépolarisation en fonction du temps et pour une tension de polarisation de 1000V pour du LLDPE/nano-glaises 100/0 %.....	88
Figure 5.7	Permittivité relative imaginaire en fonction de la fréquence par SF et ST par transposition dans le domaine des fréquences par l'approximation d'Hamon pour les courants de polarisation pour des nanodiélectriques LLDPE/nano-glaises de composition massiques 1, 3, 5 % ainsi que 5% post-traité	90
Figure 5.8	Permittivité relative imaginaire en fonction de la fréquence par SF et ST par transposition dans le domaine des fréquences par l'approximation d'Hamon pour les courants de dépolarisation pour des nanodiélectriques LLDPE/nano-glaises de composition massiques 1, 3, 5 % ainsi que 5% post-traité	91
Figure 5.9	Conductivité électrique en fonction du champ électrique pour des nanodiélectriques de composition massique en nano-glaises de 3, 5%, et 5% post-traité à 23°C.....	92
Figure 6.1	Probabilité cumulative de rupture diélectrique en fonction du champ électrique représentée sur diagramme de probabilité Weibull pour du LLDPE avec 0, 1, 3 et 5% en nano-glaises	97
Figure 7.1	Structure d'un câble unipolaire de distribution typique avec isolation en polyéthylène	106

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

2D	2 Dimensions
ASTM	American Society for Testing and Materials
DC	Continu
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage
FRA	Analyseurs de Réponse Fréquentielle
HT	Haute Tension
IEC	International Electrotechnical Commission
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers
LLDPE	Polyéthylène linéaire basse densité
MWS	Maxwell-Wagner-Sillars
O-MMT	Montmorillonite Organo-modifié
SF	Spectroscopie Fréquentielle
ST	Spectroscopie Temporelle

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

UNITÉS DE BASE

m mètre (unité de longueur)
kg kilogramme (unité de masse)
s seconde (unité de temps)
A ampère (unité d'intensité de courant électrique)
K kelvin (unité de température)

Aire

m² mètre carré
cm² centimètre carré
mm² millimètre carré

Volume

m³ mètre cube
cm³ centimètre cube
mL millilitre (= 1 cm³)

UNITÉS GÉOMÉTRIQUES

Longueur

m mètre
cm centimètre
mm millimètre
µm micromètre
Å angström

UNITÉS DE MASSE

Masse

kg kilogramme
g gramme

UNITÉS MÉCANIQUES

Angle plan

rad radian
° degré

Contrainte, pression

MPa mégapascal
Pa pascal
atm atmosphère

Vitesse angulaire

rad/s radian par seconde
tr/min tour par minute

UNITÉS DE TEMPS

min minute
s seconde
ms milliseconde
µs microseconde
Angle solide Fréquence
MHz mégahertz
kHz kilohertz
Hz hertz
µHz microhertz

UNITÉS ÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE

Intensité de courant électrique

A ampère
mA milliampère
µA microampère
pA picoampère

Quantité d'électricité

C coulomb
nC nanocoulomb

Différence de potentiel (ou tension)

kV kilovolt
V volt

Résistance et conductance électriques

S siemens
Ω ohm

Capacité électrique

F farad
pF picofarad

Intensité du champ électrique

V/m volt par mètre
kV/mm kilovolt par mètre
MV/m megavolt par mètre

UNITÉS CALORIFIQUES

K kelvin
°C degré celsius

INTRODUCTION

L'énergie est au cœur de nos sociétés modernes, fruit de l'héritage de la révolution industrielle du XIXe siècle. L'énergie est nécessaire tant aux industriels qu'aux particuliers, aux transports qu'aux habitations et tant pour la production de chaleur que la climatisation. On la retrouve sous diverses formes en fonction des besoins et il existe ainsi plusieurs réseaux de production, de transport et de distribution d'énergie coexistant en parallèle. Pour ne citer que les principaux, nous pensons immédiatement aux réseaux de produits pétroliers tels que l'essence ou le gazole, aux réseaux de gaz tels que le propane ou le butane et bien entendu aux réseaux d'électricité ; ce dernier présentant des particularités inhérentes à la nature même de l'énergie électrique. En effet, bien que l'énergie électrique existe dans la nature (on peut penser à la foudre ou aux anguilles électriques), il n'existe pas de sources d'électricité contrôlables et facilement accessibles à l'homme. La production d'électricité est donc le résultat de la conversion d'une énergie primaire comme l'énergie de l'eau, du vent et du soleil ou des énergies fossiles en énergie électrique. À la fin du XIXe siècle, des industriels tels que Thomas Edison développent les premiers réseaux d'éclairage urbains qu'ils alimentent par des centrales hydroélectriques (Kuffel, Zaengl et Kuffel, 2000, pp. 1-7). C'est la naissance des réseaux électriques décentralisés dont les unités de production sont situées près des sources d'énergie primaires, mais dont les centres de consommation peuvent être distants de plusieurs centaines de kilomètres. C'est cette décentralisation qui perdure aujourd'hui (Hydro-Québec, 2011, pp. 14-19). Ainsi, afin de minimiser les pertes énergétiques liées aux transports de l'électricité, l'utilisation de lignes hautes tensions se généralise (Aguet et Ianoz, 2001, pp. 1-26) et les problématiques de court-circuit et de risque d'électrocution apparaissent. Il devient donc nécessaire de séparer les éléments présentant des potentiels électriques différents, c'est-à-dire de les isoler. Cependant, afin de faire transiter l'énergie électrique, les exploitants de réseaux d'électricité peuvent composer entre des solutions par lignes aériennes ou par lignes souterraines en fonction des contraintes auxquelles ils font face. Dans le cas des lignes aériennes, l'air joue le rôle d'isolant électrique naturel en ajustant l'écartement entre les lignes et la masse (Pirrotte, 2000). Dans le cas des

lignes souterraines le confinement dans un espace réduit et l'humidité nécessite l'utilisation d'une isolation spécifique pour les câbles.

Afin de répondre au besoin de l'isolation des câbles pour les lignes souterraines, les premières isolations papiers-huiles furent développées au début du XXème siècle et elles furent progressivement remplacées dans les années 1960 par les isolations synthétiques et en particulier par les isolations à base de polyéthylène (Teyssedre et Boudou, 2010). Ces dernières permettent en effet une meilleure tenue en tension, une diminution des pertes dans l'isolation et une mise en œuvre facilitée et tout ceci à moindres coûts (Pays et al., 1994b, p. 2). Par contre, la température de fusion du polyéthylène étant faible, l'isolation en polyéthylène des câbles est réticulée (Pays et al., 1994b, pp. 6-7) afin d'augmenter la température d'utilisation de l'isolation pour ainsi augmenter l'intensité et la puissance transitant par le câble.

Toutefois, l'isolation en polyéthylène est un produit issu du pétrole et son prix est donc conjoncturellement lié aux soubresauts des chocs pétroliers. De plus, il est admis que la raréfaction des ressources pétrolières soutiendra l'envolée des prix du pétrole (Babusiaux et Bauquis, 2007). Afin de diminuer la dépendance au pétrole des isolations synthétiques, il est donc nécessaire soit de remplacer les isolations synthétiques par des isolations constituées de matériaux abondants et à faible coût soit d'améliorer les performances des isolations synthétiques. Cette dernière solution permettant ainsi de diminuer l'épaisseur d'isolation des câbles réduisant la quantité de matière nécessaire à la fabrication de l'isolation tout en conservant sa tenue en tension et ses propriétés électriques, thermiques et mécaniques. Durant la deuxième moitié du XXe siècle, de nombreuses recherches furent menées autant sur différents types de matériaux synthétiques (polyéthylène, époxy, polycarbonate...) (Von Hippel, 1995), que sur des mélanges de polymères (Paul et Bucknall, 2000) ou l'inclusion de particules micrométriques (telles que des particules d'argile ou de silices) dans des matrices polymériques (Arora et Mosch, 2011, pp. 319-370) avec quelques avancées mineures, mais aucune rupture technologique majeure.

En 2001, Fréchette et al (2001) définissent le concept de nanodiélectrique après avoir constaté que certains nanocomposites semblent constituer une classe distincte de diélectrique. La définition du concept s'appuie à la fois sur les plus récentes avancées dans le monde des nanotechnologies et les travaux de Lewis (1994) sur le rôle des interfaces dans les diélectriques à l'échelle nanométrique. En 2004, ce concept sera réaffirmé par Fréchette et al (2004) en constatant que le faible ajout de nanoparticules dans une matrice polymérique change drastiquement les propriétés électriques du matériau par rapport au polymère seul menant même à l'amélioration de certaines d'entre-elles dont la tenue en tension et permettant donc potentiellement de réduire l'épaisseur d'isolant dans un câble tout en conservant la même qualité de l'isolation.

Dans ce contexte propice à l'émergence de nouveaux développements technologiques basés sur les promesses des nanodiélectriques et en lien avec l'approche de la fin de durée de vie d'une quantité importante des câbles souterrains installés sur les grands réseaux électriques mondiaux (Hydro-Québec, 2011) et (Groupe EDF, 2011), l'étude des propriétés diélectriques de nanodiélectriques formés d'une matrice polymérique à base de polyéthylène s'avère cruciale. Bien que des recherches aient déjà été menées sur des nanodiélectriques à matrice polyéthylène avec différents types de nanoparticules et différentes compositions massiques, notre approche diffère par le choix de la fabrication d'un nanocomposite sur la base d'un mélange maître commercial. Cette approche présente deux avantages majeurs, le premier étant une influence moindre de la manipulation en laboratoire sur le nanodiélectrique fabriqué comparé à des fabrications par polymérisation in situ ou par manipulation directe de nanoparticules et le deuxième avantage étant lié à la possibilité d'un transfert technologique rapide de la fabrication d'un prototype en laboratoire à une production industrielle. L'ajout de nanoparticules dans une matrice polymérique entraîne cependant une modification profonde de la morphologie du nanocomposite et il devient donc nécessaire de caractériser les propriétés électriques principales de ces nanodiélectriques en lien avec une application ; application qui conditionnera les contraintes que devra subir l'isolation (Pinel et Duchateau, 1999). Ainsi, pour une application dans les câbles souterrains, il est primordial de s'intéresser à la tenue en tension qui est la fonction première de l'isolation, mais aussi aux pertes

diélectriques dans l'isolation (Pays et al., 1994b). Or, ces propriétés sont dépendantes des conditions d'utilisation et en particulier de la température et du champ électrique appliqué. On remarquera aussi que le terme « tenue en tension » est un abus de langage et qu'il est préférable d'utiliser le terme « rigidité diélectrique » d'un isolant. Toutefois, la mesure des pertes diélectriques et de la rigidité diélectrique des isolants présentent des limites et des défauts qu'il convient de connaître et de maîtriser afin de garantir la validité et la reproductibilité des résultats présentés. Pour la mesure des pertes diélectriques en régime alternatif, la technique utilisée s'appelle la spectroscopie diélectrique qui permet la mesure des permittivités réelle ε' et imaginaire ε'' d'un isolant sur de larges plages de fréquences (typiquement 10^{-4} à 10^6 Hz). En effet, les pertes diélectriques sont liées à la permittivité complexe des isolants et celle-ci résulte des mécanismes de polarisation, relaxation et conduction prenant place dans les matériaux diélectriques (Kremer et Schönhals, 2003). La rigidité diélectrique est quant à elle, reliée à des mécanismes coopératifs de rupture et de vieillissement des isolants lors de l'application d'un champ électrique (Dissado et Fothergill, 1992). La technique de mesure de la rigidité diélectrique est standardisée par des organisations internationales telles que l'American Society for Testing and Materials (2009) et l'International Electrotechnical Commission (1998), mais il est néanmoins nécessaire de s'assurer d'un contrôle précis des paramètres et d'évaluer leurs influences relatives sur les résultats car ces standards manquent de précisions.

L'objectif de recherche est donc d'identifier une solution industrielle viable afin de diminuer l'épaisseur de l'isolation des câbles souterrains et ceci sans compromettre les propriétés électriques. Toutefois, la recherche sur les nanodiélectriques en étant à ces prémices, il est primordial de s'assurer de la cohérence des résultats avec les théories relatives aux matériaux diélectriques et aux mécanismes prenant place aux échelles nanométriques (CHAPITRE 1). En se basant sur des nanodiélectriques à matrice polyéthylène et nanoparticules de glaise fabriquées à l'aide d'un mélange maître (CHAPITRE 2), le but de ce mémoire est donc double. D'une part, il est de vérifier la fidélité ainsi que de quantifier les erreurs et les limites des différentes techniques de mesure des propriétés électriques des diélectriques (CHAPITRE 3 et CHAPITRE 4) et d'autre part, il est d'évaluer les propriétés électriques de

ces nanodiélectriques pour différentes compositions massiques en nanoparticules (CHAPITRE 5 et CHAPITRE 6). Ces propriétés seront enfin évaluées en lien avec la nanostructuration des isolations dans les câbles souterrains afin de mettre en exergue la distance restante à parcourir pour atteindre l'objectif de recherche susmentionné (CHAPITRE 7).

L'envergure de ce mémoire est toutefois limitée par le nombre restreint d'échantillons étudiés. En effet, un seul type de matrice polymérique (polyéthylène linéaire basse densité) et un seul type de nanoparticule (nano-glaise) ont été étudiés et la composition massique des nanodiélectriques présente un nombre fini de configurations. De plus, les propriétés électriques étudiées ici se limitent à la permittivité, aux pertes diélectriques et à la rigidité diélectrique alors que la résistance aux décharges partielles ou l'étude de la charge d'espace sont des propriétés complémentaires importantes (Tourelle, 2009). De plus, parmi les limites de la recherche, citons l'absence d'étude approfondie des propriétés thermiques ou de résistances à la corrosion des nanodiélectriques alors qu'il s'agit pourtant d'un paramètre essentiel de l'isolation en lien avec une application dans les câbles souterrains. Enfin, la caractérisation de la morphologie à l'échelle nanométrique ainsi que les propriétés mécaniques des nanodiélectriques sont hors du périmètre de ce mémoire, mais pourraient néanmoins contribuer à améliorer l'interprétation des mécanismes prenant place au sein des nanodiélectriques.

Dans le cadre de ce mémoire, l'auteur a participé à la rédaction de trois articles de conférences (Daran-Daneau et al., 2012), (David et al., 2012) et (Zazoum et al., 2011).

CHAPITRE 1

LES MATÉRIAUX DIÉLECTRIQUES SOLIDES

Selon la théorie des bandes, les matériaux peuvent être classés en trois catégories principales : les métaux, les semi-conducteurs et les isolants. Cette classification est effectuée considérant les dispositions relatives des bandes de conduction et des bandes de valence des niveaux d'énergie et en particulier de la position du niveau de Fermi entre eux (Kittel, 2005), (Myers, 1997) et (Jonscher, 1983). Cette classification permet notamment de différencier les isolants des métaux par l'absence d'électrons libres dans la bande de conduction (Menguy, 1997) et conséquemment, la conductivité d'un isolant résulte principalement du déplacement des ions négatifs et positifs, (Dakin, 2006) mais aussi dans une moindre mesure à des phénomènes de conduction électronique proche de la mécanique quantique (Dissado et Fothergill, 1992, pp. 24-48), eux-mêmes pouvant être liés à des phénomènes d'injection de charges (Coelho et Aladenize, 1993, pp. 35-66). Ainsi, les diélectriques sont caractérisés par l'absence de charges libres dans leur volume car les atomes, les molécules et les ions impliqués dans ces matériaux partagent leurs électrons et sont donc liés structurellement par des forces électriques. Toutefois, l'application d'un champ électrique élevé aura tendance à perturber la structure du diélectrique (Tourelle, 2009). Ainsi, il résulte dans les isolants un phénomène de polarisation résultant principalement de la rotation de molécule dipolaire ou d'une partie des chaînes moléculaires, (Dakin, 2006) mais aussi d'une séparation des centres de charges positifs et négatifs. On peut ainsi distinguer différents types de polarisation pouvant prendre place dans un diélectrique : polarisation électronique, polarisation moléculaire et ionique, polarisation dipolaire, et polarisation interfaciale (Fournié et Coelho, 2000). À ces phénomènes de conceptions et de polarisations, il est nécessaire de noter que l'application d'un champ électrique élevé entraîne aussi la dégradation des matériaux diélectriques et peut conduire à la rupture diélectrique de ces derniers, rupture qui est irréversible (Dissado et Fothergill, 1992). Enfin, les matériaux diélectriques existent sous les formes solides, liquides et gazeuses (Pinel et Duchateau, 1999) et les phénomènes de polarisation et de conduction sous-jacents sont similaires, à la différence près de la densité

relativement plus faible des gaz. Pour la suite, nous nous concentrerons sur le cas particulier des matériaux diélectriques solides et l'on notera la liste exhaustive de matériaux diélectriques solides aux propriétés physico-chimiques variées dressée par Anton (2003).

Il nous semble ici nécessaire de souligner la distinction ténue existant dans l'utilisation des termes « diélectrique » et « isolant électrique ». En effet, même si les deux termes sont synonymes, le terme « diélectrique » réfère traditionnellement aux caractéristiques électriques tandis que le terme « isolant électrique » réfère à la fonction première des matériaux, fonction qui est de s'opposer au passage du courant entre conducteurs et ainsi de permettre l'isolation de ces derniers (Menguy, 1997). Nous essaierons par la suite de respecter cette distinction.

1.1 Polarisation électrique

La polarisation est un phénomène physique résultant de l'application d'un champ électrique sur des charges électriques liées. En effet, dans un diélectrique, ces charges n'étant pas libres, elles ne peuvent se déplacer d'une électrode à l'autre, mais elles oscillent localement ce qui va entraîner une variation des charges images sur les électrodes se traduisant par l'appel d'un courant que l'on nomme courant de déplacement (David, 2010a).

1.1.1 Polarisation statique des diélectriques

David (2010a) précise que la polarisation diélectrique est liée à l'orientation des dipôles électriques en présence d'un champ appliqué. Un dipôle électrique est constitué de deux charges électriques q de signes opposées et séparées par une distance $\vec{\ell}$ tel que représenté sur la Figure 1.1.a. Le moment dipolaire électrique \vec{p} d'un tel dipôle est défini par

$$\vec{p} = q \times \vec{\ell} \quad (1.1)$$

Selon Fournié et Coelho (2000), d'un point de vue macroscopique la polarisation \vec{P} est définie comme la somme vectorielle de tous les moments dipolaires \vec{p}_i par unité de volume $\Delta\mathcal{V}$. Soit, avec N le nombre de dipôles par unité de volume

$$\vec{P} = \frac{1}{\Delta\mathcal{V}} \sum_{i=1}^{N\Delta\mathcal{V}} \vec{p}_i \quad (1.2)$$

On notera que les dipôles électriques peuvent être soit permanents (comme pour les molécules polaires) soit induits par la présence d'un champ électrique et liés à la séparation des centres des charges positives et négatives (voir 1.1.3). La Figure 1.1.b représente un matériau diélectrique en l'absence de champ électrique appliqué, les dipôles sont orientés de façon aléatoire si bien que la somme vectorielle de leur moment dipolaire par unité de volume est nulle. La Figure 1.1.c représente le même matériau diélectrique soumis à un champ électrique \vec{E} . Les dipôles permanents présents initialement au sein du matériau diélectrique ainsi que les dipôles induits apparaissant suite à l'application du champ électrique tendent à s'orienter dans la direction du champ électrique \vec{E} . Cette orientation dans la direction du champ électrique est liée au couple électrique exercé sur les dipôles par les forces de Coulomb (Serway et Jewett, 2009, pp. 756-758).

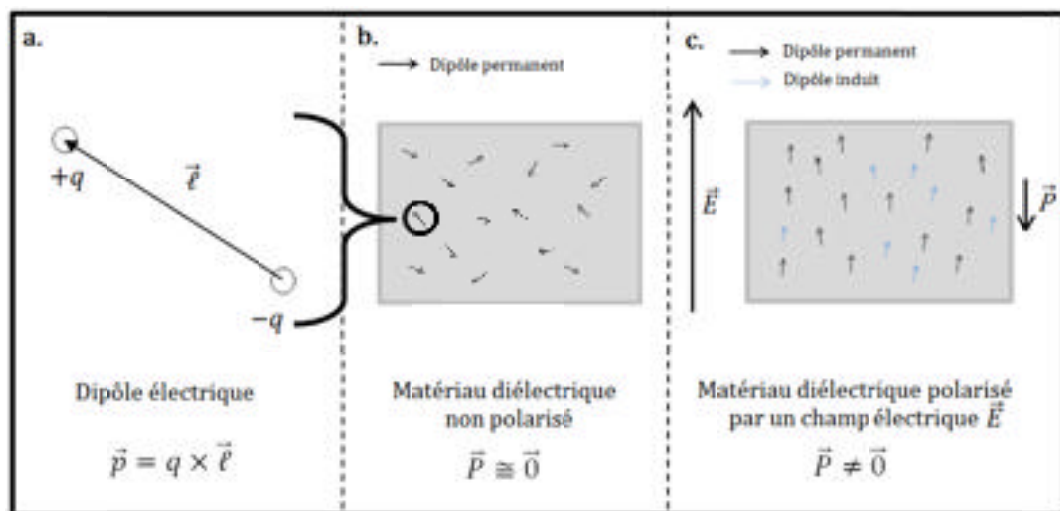


Figure 1.1 Polarisation d'un matériau diélectrique

1.1.2 Permittivité électrique statique.

Les mécanismes de polarisation des matériaux diélectriques sont habituellement caractérisés par leur permittivité électrique ε . Nous en proposons ici une définition.

Prenons le cas d'un dipôle électrique unique tel qu'illustré sur la Figure 1.2. Celui-ci va créer en un point M de l'espace situé à une distance r du milieu du dipôle électrique un potentiel V_M tel que

$$V_M = \frac{q}{4\pi\varepsilon_0|r - r^+|} - \frac{q}{4\pi\varepsilon_0|r - r^-|} \quad (1.3)$$

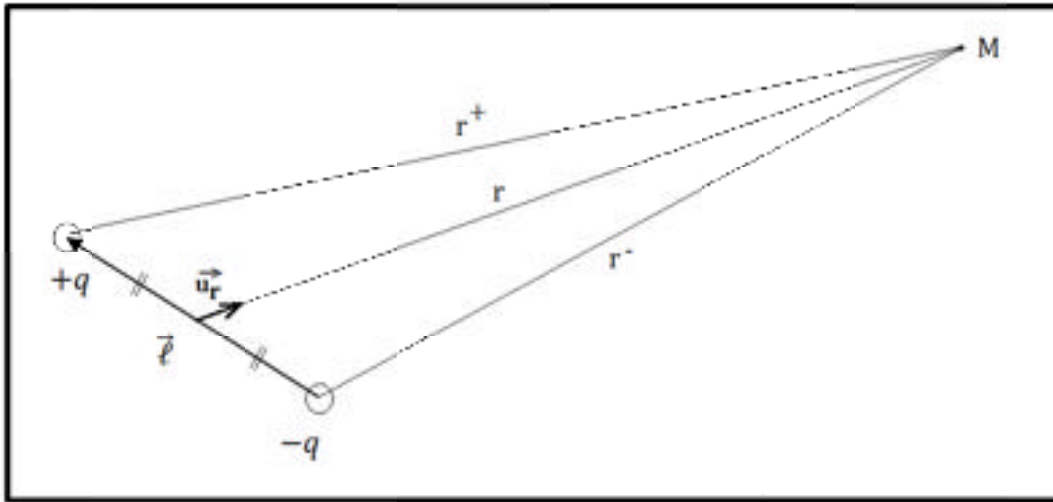


Figure 1.2 Schéma du potentiel d'un dipôle

Soit en supposant respectée l'approximation dipolaire $r \gg \ell$ et en effectuant un développement limité par série de Taylor au voisinage de r/ℓ , le potentiel en M est approximé par (Dugdale, 1993, pp. 79-84)

$$V_M = \frac{\vec{p} \cdot \vec{u}_r}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \quad (1.4)$$

Afin de calculer la contribution de l'ensemble des dipôles électriques d'un diélectrique au potentiel en un point M à l'extérieur de ce diélectrique, exprimons d'abord le potentiel infinitésimal dV_M en un point M en fonction de la polarisation \vec{P} pour un volume infinitésimal $d\mathcal{V}$ du diélectrique. Soit

$$dV_M = \frac{\vec{dp} \cdot \vec{u_r}}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{\vec{P} \cdot \vec{u_r} d\mathcal{V}}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1.5)$$

En appliquant le principe de superposition aux contributions de chaque élément volumique $d\mathcal{V}$ et ce pour l'ensemble du volume \mathcal{V} du diélectrique, le potentiel en M devient

$$V_M = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathcal{V}} \frac{\vec{P} \cdot \vec{u_r}}{r^2} d\mathcal{V} \quad (1.6)$$

Un développement de cette expression est donné par Fournié et Coelho (2000) et l'on peut donc réécrire le potentiel en tout point M situé à l'extérieur du diélectrique tel que

$$V_M = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\oint_{\mathcal{S}} \frac{\sigma_p}{r} d\mathcal{S} + \int_{\mathcal{V}} \frac{\rho_p}{r} d\mathcal{V} \right] \quad (1.7)$$

avec,

$$\sigma_p = \vec{P} \cdot \vec{u_n} \quad (1.8)$$

$$\rho_p = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P} \quad (1.9)$$

Toujours selon Fournié et Coelho (2000), les dipôles contenus dans le volume \mathcal{V} du diélectrique produisent donc à l'extérieur de ce volume un potentiel équivalent à une distribution fictive de charges liées avec des densités volumiques ρ_p et surfaciques σ_p réparties respectivement dans le volume \mathcal{V} et sur la surface \mathcal{S} du diélectrique. Le vecteur \vec{u}_n étant le vecteur normal à la surface \mathcal{S} .

Prenons le cas du vide entre les armatures d'un condensateur tel que représenté sur la Figure 1.3.a, d'après la loi de Gauss, il existe une densité de charges libres σ_0 sur la surface \mathcal{S} des armatures pour le maintien du champ électrique \vec{E}

$$\oint_{\mathcal{S}} \epsilon_0 \vec{E} \cdot d\vec{\mathcal{S}} = \oint_{\mathcal{S}} \sigma_0 d\mathcal{S} \quad (1.10)$$

avec ϵ_0 , la permittivité du vide.

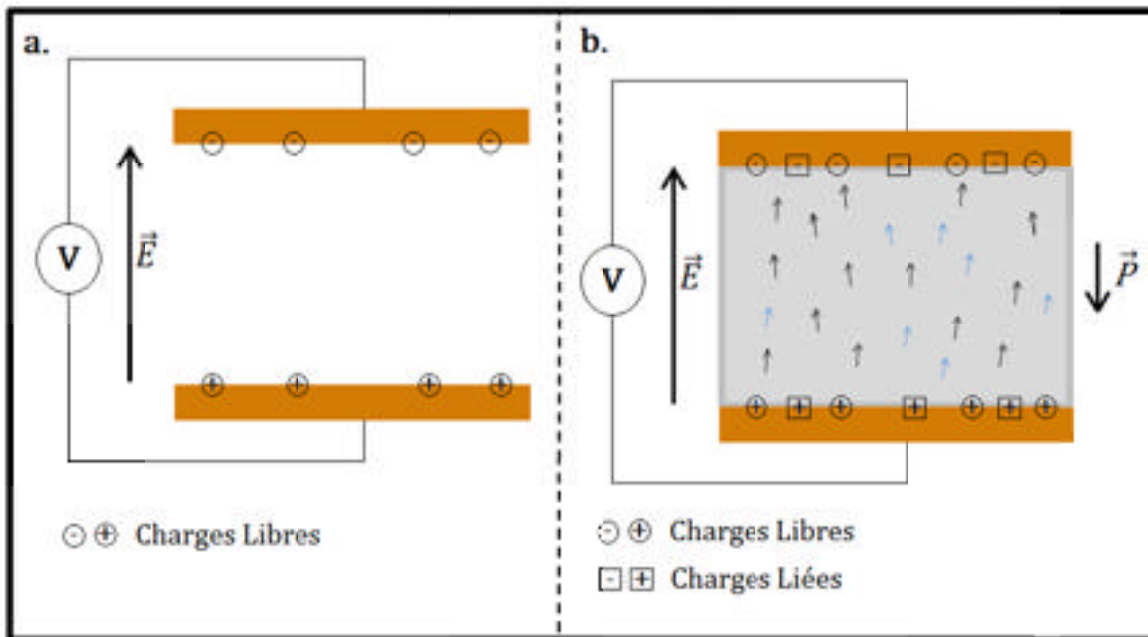


Figure 1.3 Charges sur les armatures d'un condensateur
a. Dans le vide
b. Avec un matériau diélectrique

Plaçons maintenant un diélectrique entre les armatures du condensateur tel que représenté sur la Figure 1.3.b, une densité de charge surfacique liée σ_p telle que définit précédemment vient contrer l'effet de la polarisation. De plus, considérant que la polarisation \vec{P} est constante, la distribution fictive de charge volumique ρ_p est nulle. En définissant l'induction électrique dans le diélectrique par \vec{D} , la loi de Gauss devient donc

$$\oint_S \vec{D} \cdot d\vec{S} = \oint_S \sigma_0 dS + \oint_S \sigma_p dS = \oint_S \epsilon_0 \vec{E} \cdot d\vec{S} + \oint_S \vec{P} \cdot d\vec{S} \quad (1.11)$$

Il en résulte que l'induction électrique \vec{D} dans le diélectrique est défini par

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.12)$$

Pour la majorité des diélectriques utilisés en électrotechnique et dans des conditions d'utilisation usuelles, le diélectrique est linéaire, homogène et isotrope, la relation entre \vec{P} et \vec{E} peut donc être définie par (Fournié et Coelho, 2000)

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1.13)$$

avec χ , la susceptibilité électrique du matériau. L'équation (1.12) devient donc

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad (1.14)$$

Avec ϵ , la permittivité absolue du matériau et ϵ_r , la permittivité relative aussi appelé la constante diélectrique. Ces paramètres quantifient l'importance des mécanismes de polarisation du matériau diélectrique.

1.1.3 Mécanismes de polarisation

Nous l'avons introduit, la polarisation et conséquemment, la valeur de la permittivité relative, sont liées à la présence de dipôles induits ou permanents au sein du diélectrique lors de l'application d'un champ électrique. Il existe différents mécanismes de polarisation tels que la polarisation électronique, la polarisation moléculaire et ionique, la polarisation dipolaire et la polarisation interfaciale, chaque mécanisme ayant une origine et un temps d'établissement différents. Ces mécanismes sont représentés schématiquement sur la Figure 1.4.



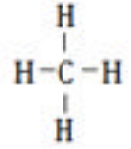
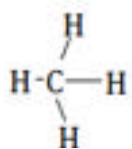
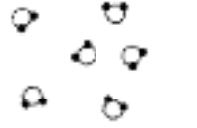
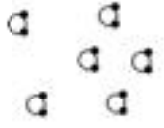






Types de polarisation	$\vec{E} = 0$	$\vec{E} \rightarrow$	Temps d'établissement
électronique			$\approx 10^{-15} \text{ s}$
moléculaire et ionique			$\approx 10^{-12} \text{ s}$
dipolaire			$> 10^{-6} \text{ s}$
interfaciale			$> 10^{-3} \text{ s}$
<div>  - nucléus et électron  molécule polaire </div> <div>  - atomes et liaison covalente  grain </div>			

Figure 1.4 Mécanismes de polarisation et temps d'établissement
Adaptée de Dakin (2006), David (2010a) et Fournié et Coelho (2000)

La polarisation électronique et la polarisation moléculaire et ionique sont des polarisations par dipôles induits où l'application du champ électrique entraîne la dissociation des centres des charges positives et négatives auparavant coïncidant. Dans le premier cas, les centres des charges positives et négatives correspondent respectivement au noyau et au nuage électronique alors que dans le deuxième cas, il s'agit de la dissociation des centres de charges de molécules ou d'ions non polaire. On parle de polarisabilité électronique et atomique α_e pour désigner la tendance des électrons et des atomes à former un dipôle induit. Les temps d'établissement de ces polarisations sont très courts et correspondent aux fréquences optiques.

La polarisation dipolaire correspond à l'orientation dans la direction du champ électrique des dipôles permanents de molécules polaires et de groupements moléculaires polaires pour des polymères. Les premières études sur l'effet du champ électrique sur les molécules polaires furent menées par Debye (1929) et il nota que l'effet thermique causant le mouvement de rotation chaotique des dipôles permanents est dominant sur l'effet d'alignement du champ électrique appliqué ce qui explique le temps d'établissement relativement long de la polarisation dipolaire.

La polarisation interfaciale, aussi nommé polarisation de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) en référence à leurs travaux au début du XXème siècle, correspond à la création de dipôles induits par la séparation des charges positives et négatives à l'interface entre deux matériaux aux propriétés électriques différentes. On la retrouve principalement dans les diélectriques hétérogènes, mais aussi dans les diélectriques polymériques semi-cristallins aux interfaces des phases amorphes et cristallines. On notera qu'il existe un type particulier de polarisation interfaciale appelée « polarisation d'électrode » qui est liée à la séparation des charges à l'interface métal-diélectrique et en lien avec la charge surfacique à cette interface (Blythe et Bloor, 2005, p. 87). Les temps d'établissements des polarisations interfaciales sont généralement lents et ne doivent pas être confondus avec les mécanismes de conduction par transport de charges.

1.2 Conduction électrique

Due à l'absence de porteurs de charges libres, la conduction dans les diélectriques est principalement ionique. Plus précisément, la conduction ionique dans les polymères cristallins résulte principalement d'une série de sauts discrets au-dessus des barrières de potentiel qui sont créés par la structure locale du matériaux et modifiés par le champ électrique (Segui, 2000). Les ions peuvent être présents au sein de la matrice polymérique (conductivité intrinsèque) ou provenir des impuretés et des additifs (conductivité extrinsèque) (Dissado et Fothergill, 1992). La possibilité de dissociation des ions et la mobilité des porteurs de charges jouent alors un rôle important dans la conduction ionique et l'augmentation de la température va favoriser ces mécanismes (Dakin, 2006). Cette conduction peut être non-ohmique et l'on parle alors souvent de « dispersion basse fréquence » (LFD) qui combine une notion de transport de charges et une notion de charges piégées (Jonscher, 1996, pp. 143-210). On notera aussi qu'une conduction électronique peut être présente pour des champs électriques élevés. Ce type de conduction dans les diélectriques est issu de la théorie des bandes et relatif aux phénomènes d'injection de charges, phénomènes qui dépassent le cadre de ce mémoire, mais dont on peut en retrouver un énoncé exhaustif dans Segui (2000).

Il est important de différencier ces phénomènes de conduction par transport de charge dans les diélectriques des phénomènes de polarisation interfaciale qui ont lieu dans les mêmes plages fréquentielles (Jonscher, 1996).

1.3 Relation de Clausius-Mossotti

La relation de Clausius-Mossotti (dont un développement complet est donnée par Raju (2003)) permet de calculer une valeur approchée de la permittivité relative statique ϵ_r d'un matériau. Elle s'appuie sur le calcul du champ local développé par Lorentz en 1880 et prend en compte les mécanismes de polarisation électronique, moléculaire et dipolaire dans un diélectrique. Nous n'exposons ici que la relation de Clausius-Mossotti mais Jonscher (1983)

présente les améliorations apportées à celles-ci entre autres par Debye, Onsager, et Kirwood. Soit ε_r , la permittivité relative du matériau diélectrique considéré, ρ_m , sa masse volumique et M , la masse molaire du monomère, la relation de Clausius-Mossotti s'exprime tel que

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\rho_m N_A}{3\varepsilon_0 M} \left[\frac{\mu^2}{3kT} + \alpha_e \right] \quad (1.15)$$

avec μ , le moment dipolaire du dipôle permanent, α_e , la somme des polarisabilités électroniques de chaque atome du monomère, T , la température en Kelvin, N_A , la constante d'Avogadro, ε_0 , la permittivité absolue du vide et k , la constante de Boltzman.

En lien avec les hypothèses simplificatrices menant à cette relation et en particulier les hypothèses concernant l'interaction entre dipôles et le calcul du champ électrique local, celle-ci ne peut s'appliquer que pour des gaz et des liquides dilués. Toutefois, elle permet aussi d'obtenir une bonne approximation de la permittivité relative de certains diélectriques solides non polaires ($\mu = 0$) et en l'absence de polarisation interfaciale en considérant une interaction nulle entre les dipôles électroniques et moléculaires induits.

1.4 Fonction de réponse dans le domaine du temps

Les équations statiques exprimées dans le chapitre 1.1 ne sont valables que pour un champ électrique appliqué \vec{E} statique ou en régime permanent. Toutefois, les diélectriques présentent une dépendance temporelle de leur réponse. Ainsi, pour tenir compte de celle-ci, on peut réécrire l'équation (1.12) tel que

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0 \vec{E}(t) + \vec{P}(t) \quad (1.16)$$

Pour un diélectrique homogène, isotrope et linéaire, on peut définir la fonction de réponse diélectrique $f(t)$ qui représente le retard temporel de la réponse d'un milieu diélectrique à une excitation électrique spécifique. Soit en faisant abstraction de la notation vectorielle, le

développement présenté en ANNEXE I mène à l'expression de la polarisation sous la forme d'une convolution tel que

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_0^{+\infty} f(\tau) E(t - \tau) d\tau \quad (1.17)$$

De même, la densité de courant total $J(t)$ traversant le matériau diélectrique en fonction du champ électrique $E(t)$ est tel que

$$J(t) = \sigma_{dc} E(t) + \varepsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \left[E(t) + \int_0^{+\infty} f(\tau) E(t - \tau) d\tau \right] \quad (1.18)$$

avec σ_{dc} , la conductivité directe du diélectrique. Le premier terme de cette équation exprime la densité du courant de conduction directe du diélectrique et le deuxième terme la densité du courant lié à la polarisation totale du diélectrique qui est la somme des polarisations rapides dues aux charges libres et des polarisations lentes dues aux charges liées.

1.5 Réponse diélectrique dans le domaine des fréquences

Toujours en faisant abstraction de la notation vectorielle, lorsque l'excitation électrique $E(t)$ appliqué à un diélectrique est une fonction sinusoïdale du temps de pulsation ω , tel que

$$E(t) = \hat{E} [\sin(\omega t) + \phi] \quad (1.19)$$

avec \hat{E} , l'amplitude du signal, et ϕ , la phase à l'origine ; il est usuel d'exprimer la réponse du diélectrique dans le domaine des fréquences. Ainsi, en appliquant la transformée de Fourier aux deux côtés de l'équation (1.17) et sachant que la transformée de Fourier d'une convolution est un produit, on peut réécrire celle-ci tel que

$$P^*(\omega) = \varepsilon_0 \chi^*(\omega) E^*(\omega) \quad (1.20)$$

avec $\chi^*(\omega)$, la susceptibilité complexe du matériau diélectrique définie tel que

$$\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) - j\chi''(\omega) = \int_0^{+\infty} f(t) \exp(-j\omega t) dt \quad (1.21)$$

De même, en appliquant la transformée de Fourier aux deux côtés de l'équation (1.18) et en considérant le champ électrique comme référence de phase, on peut réécrire celle-ci tel que

$$\begin{aligned} J^*(\omega) &= \sigma_{dc}E(\omega) + j\omega\varepsilon_0[E(\omega) + \chi^*(\omega) \times E(\omega)] \\ &= \sigma_{dc}E(\omega) + j\omega\varepsilon_0E(\omega)[1 + \chi^*(\omega)] \\ &= \sigma_{dc}E(\omega) + j\omega\varepsilon_0\varepsilon_r^*(\omega)E(\omega) \end{aligned} \quad (1.22)$$

avec σ_{dc} , la conductivité, $\varepsilon_r^*(\omega)$, la permittivité relative complexe quantifiant les mécanismes de polarisation du diélectrique à une pulsation ω . En effectuant un développement en partie réelle et imaginaire, on obtient

$$\begin{aligned} J^*(\omega) &= \sigma_{dc}E(\omega) + j\omega\varepsilon_0[\varepsilon_r'(\omega) - j\varepsilon_r''(\omega)]E(\omega) \\ &= [\sigma_{dc} + \omega\varepsilon_0\varepsilon_r''(\omega)] \times E(\omega) + j\omega\varepsilon_0\varepsilon_r'(\omega) \times E(\omega) \end{aligned} \quad (1.23)$$

Le premier terme de l'équation (1.23) correspond à la densité de courant en phase avec le champ électrique et est donc en lien avec les pertes dans le diélectrique qui sont l'addition des pertes par conduction (terme de gauche) et des pertes par polarisation (terme de droite). La permittivité relative imaginaire ε_r'' est ainsi souvent appelé « dielectric loss » en anglais. Le deuxième terme de l'équation (1.23) correspond quant à lui à la densité de courant en quadrature de phase avec le champ électrique aussi appelé densité de courant de déplacement et est relié au total des charges induites à l'interface métal-diélectrique.

Pour plus de clarté dans le développement ci-dessus et pour la suite de ce mémoire, nous détaillons ci-après les relations entre la permittivité complexe ε^* , la permittivité relative

complexe ε_r^* et la susceptibilité complexe χ^* ainsi que leurs parties réelles et imaginaires respectives.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_0 [\chi^*(\omega) + 1] \quad (1.24)$$

$$\text{avec,} \quad \varepsilon_r' = \chi' + 1 \quad (1.25)$$

$$\text{et,} \quad \varepsilon_r'' = \chi'' \quad (1.26)$$

1.6 Relation entre permittivité réelle et imaginaire

Les relations de Kramer-Kronig expriment la susceptibilité réelle pour une pulsation donnée en fonction de l'intégrale de la susceptibilité imaginaire et *vice-versa*. Les démonstrations complètes peuvent être trouvées dans divers ouvrages tels que ceux de Jonscher (1983, pp. 47-52), Lifshitz, Pitaevskii et Landau (1984) et Jackson (1999). Les relations de Kramer-Kronig sur la plage fréquentielle réelle s'écrivent telles que

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} x \cdot \frac{\chi''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (1.27)$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\chi'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (1.28)$$

Ces relations sont vraies pour des matériaux diélectriques linéaires et sans polarisation macroscopique permanente. Ainsi, le saut en susceptibilité réelle χ' (et conséquemment la permittivité relative réelle ε_r') d'un diélectrique est intimement lié au pic de la susceptibilité imaginaire χ'' (et conséquemment à la permittivité relative imaginaire ε_r'') relatif aux mécanismes de polarisation. La Figure 1.5 tirée de Raju (2003, p. 175) représente schématiquement la dépendance fréquentielle typique de la permittivité complexe ε^* pour des mécanismes de polarisation ne se chevauchant pas en fréquence. Pour les fréquences supérieures aux fréquences optiques, la permittivité réelle ε' est approximée par la valeur de $\varepsilon_\infty = n^2$, soit le carré de l'indice de réfraction n du matériau diélectrique. On notera qu'en

lien avec ce qui a été énoncé dans le chapitre 1.1.3, tous les mécanismes de polarisation ne sont pas forcément présents, qu'ils peuvent être étendus sur de plus larges plages fréquentielles et peuvent se chevaucher entre eux.

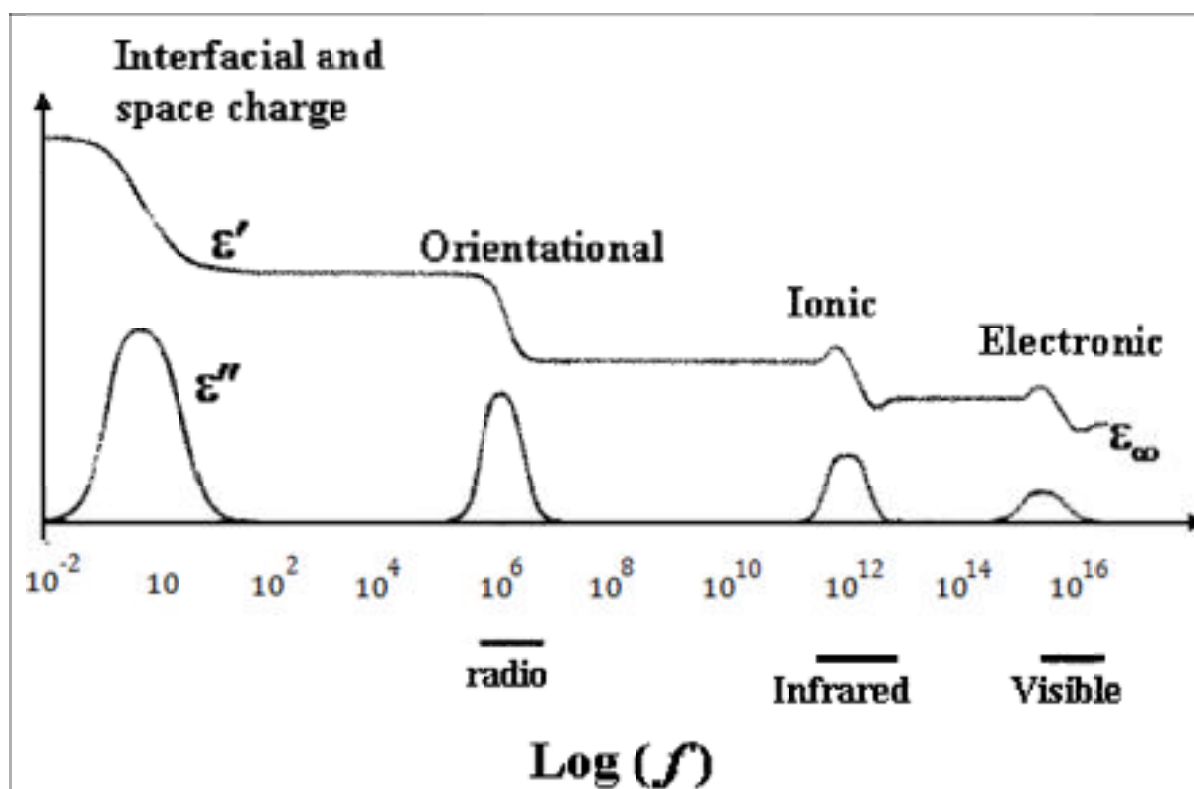


Figure 1.5 Représentation schématique de la dépendance fréquentielle des parties réelles et imaginaires de la permittivité pour les principaux mécanismes de polarisation
Tirée de Raju (2003, p. 175)

1.7 Rupture diélectrique des isolants solides

La rupture diélectrique est un phénomène irréversible qui prend place au sein de l'isolation lorsque celle-ci est soumise à un champ électrique supérieur à sa limite. Lorsque l'isolation n'est plus en mesure de séparer les charges électriques entre des conducteurs à des potentiels différents, celles-ci s'écoulent brutalement à travers l'isolation entraînant la rupture de cette dernière. Dissado et Fothergill (1992, pp. 49-66) et Martinez-Vega (2010, pp. 165-188) proposent un énoncé exhaustif de la rupture diélectrique dans les solides en notant que les

phénomènes de dégradation et de rupture sont coopératifs et souvent intimement liés. Toutefois, la dégradation d'un diélectrique si elle initie ou accélère généralement la rupture du diélectrique, n'entraîne pas automatiquement celle-ci. Ainsi, et bien qu'il soit souvent complexe de quantifier les phénomènes responsables de la rupture de l'isolation, on peut distinguer différentes natures de dégradations et de ruptures (Teyssedre et Boudou, 2010).

En addition des dégradations physiques et chimiques (appelée communément vieillissement) inhérentes à la physico-chimie des polymères et en lien avec les théories de la physique de la matière condensée et de la transition vitreuse, tant Dissado et Fothergill (1992, pp. 49-66) que Blythe et Bloor (2005, pp. 186-216) considèrent quatre types de ruptures : électrique, thermique, électromécanique et par décharges partielles.

- la rupture électrique correspond à l'accélération des électrons par un champ électrique intense qui par effet avalanche vont amplifier le courant jusqu'à la rupture de l'isolation. Dans les isolations polymériques, on rencontre un champ électrique suffisamment intense qu'à proximité d'un défaut qui jouera alors un rôle « d'effet pointe »;
- la rupture thermique apparaît quand le flux de chaleur au sein de l'isolation (provenant à la fois des pertes dans le diélectrique et des pertes joules dans les conducteurs) entraîne une élévation de la température supérieure à la température maximale de l'isolation. D'un point de vue macroscopique, la rupture thermique est facilement contrôlable pour les isolations solides usuelles, mais, localement, une fusion du diélectrique peut être rencontrée;
- la rupture électromécanique, peu courante, résulte de la déformation mécanique du diélectrique suite à la compression exercée par l'attraction coulombienne réciproque des conducteurs;
- la rupture par décharges partielles consiste en la dégradation du diélectrique par des décharges partielles jusqu'à la rupture complète de l'isolation. Elle peut être initiée à la fois dans la structure interne du diélectrique en lien avec des défauts tels que des vides, des cavités gazeuses, des impuretés et des inhomogénéités, mais aussi à la surface du diélectrique en lien avec des déformations surfaciques ou de l'injection de charge au contact électrode-isolant (Arora et Mosch, 2011, pp. 337-370). Les décharges partielles

vont à la fois briser les liens chimiques du diélectrique entraînant la dissociation des ions, la formation de produits de réactions et la présence d'électrons libres et à la fois favoriser l'intensification locale du champ électrique initiant des préruptures locales.

La rupture diélectrique est donc une appellation générique pour désigner des phénomènes coopératifs de dégradation et de rupture qui dépend fortement de la probabilité de défauts et de contaminants à la surface et au sein du diélectrique et qui est donc intimement liée au procédé de fabrication de ce dernier. La rupture diélectrique ne peut donc être décrite que comme un phénomène statistique et bien qu'il soit donc théoriquement possible d'approximer la durée de vie moyenne d'une série d'isolants, il n'existe aucune prédictibilité ni sur la durée de vie au moment de la fabrication ni sur la durée de vie résiduelle d'une isolation spécifique (Agarwal et al., 1995) et (Fothergill, 2007). Pour finir, on notera que bien que la présence d'arbres d'eau et d'arbres électriques au sein du diélectrique aura tendance à le dégrader et à diminuer sa tenue en tension, ils peuvent se développer à travers toute l'épaisseur du diélectrique sans causer sa rupture (Hill et Dissado, 1983).

1.8 Les nanodiélectriques

En lien avec les travaux de Lewis (1994) sur les diélectriques à l'échelle nanométrique, Fréchette et al. (2001) introduisent pour la première fois le concept de nanodiélectriques en notant un changement des propriétés diélectriques de nanocomposites en lien avec un usage électrotechnique.

1.8.1 Une nouvelle classe d'isolant

Fréchette et al. (2004) appellent ainsi nanodiélectriques des isolants renforcés par des particules dont une des trois dimensions spatiales est de l'ordre du nanomètre et qui présente un changement significatif de ces propriétés diélectriques par rapport à l'isolant pur. De plus, en comparant des diélectriques renforcés par des particules de tailles micrométriques et nanométriques, les auteurs notent que ce changement significatif est imputable aux

dimensions nanométriques des particules ; c'est ce que l'on appelle « l'effet nano ». En diminuant la taille des particules à l'échelle nanométrique, le nombre d'interfaces entre la matrice polymérique et les particules augmente considérablement et change les propriétés des nanodiélectriques (Lewis, 2005). Il devient donc primordial de comprendre les phénomènes entrant en jeu au niveau de l'interface pour produire des isolations nanostructurées aux propriétés macroscopiques (électriques, mécaniques et thermiques) définies pour une application spécifique (Fréchette et al., 2010). Tanaka (2005) et (2006) propose une modélisation de l'interface par un modèle « Multi-core » composé de plusieurs couches aux propriétés différentes afin d'interpréter les différents phénomènes entrant en jeu à l'interface. Cependant la difficulté à accéder aux propriétés de l'interface par des mesures ou des observations directes n'a toujours pas permis de vérifier expérimentalement la validité du modèle (Fréchette, 2009). En effet, les dimensions nanométriques des interfaces se heurtaient jusqu'à récemment aux limites des appareils de caractérisations directes des propriétés structurales de la plupart des laboratoires de recherches, si bien que ces derniers investissent peu à peu dans l'acquisition de techniques de mesure directe performantes, mais onéreuses tels que la Microscopie Électronique à Balayage (SEM), la Microscopie Électronique en Transmission (TEM) et la Diffractométrie par Rayons X (XRD). Parallèlement, il est possible d'accéder aux propriétés physiques de l'interface par des mesures indirectes telles que

- la Spectroscopie Diélectrique à large Bande (BDS) qui permet de quantifier l'influence des mécanismes de polarisation;
- la Rigidité Diélectrique (BD) et la résistance aux Décharges Partielles (PD) mettant en avant la résistance à l'initiation et à la propagation d'un canal électrique à la surface et au sein des isolants;
- la conductivité électrique et la mesure de la charge d'espace donnant accès à la présence et aux transports des charges électriques au sein des isolants;
- la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) mettant en avant le rôle en tant que centre de nucléation des nanoparticules.

1.8.2 Les possibilités des nanodiélectriques

Dans un contexte de diminution des ressources premières et de renouvellement des équipements électriques, il est primordial pour les industriels d'améliorer les propriétés diélectriques des isolations de leurs équipements. L'identification des possibilités offertes par les nanodiélectriques est donc particulièrement d'intérêt.

La rigidité diélectrique est une propriété particulièrement investiguée car il a été noté qu'une faible quantité de nanoparticules dans une matrice polymérique peut augmenter de façon drastique celle-ci (Vaughan, Swinger et Zhang, 2006) et (Nelson, 2007). Ceci permettrait à terme la réduction de l'épaisseur de l'isolant tout en conservant la qualité de l'isolation. Les nanodiélectriques présentent aussi la propriété d'agir comme une barrière face aux arbres électriques (Danikas et Tanaka, 2009). De plus, l'inclusion de charges conductrices ou semi-conductrices dans une matrice polymérique offre la possibilité d'un contrôle poussé du gradient du champ électrique et peut constituer une réponse aux problèmes d'accumulation de charges aux interfaces conducteur-isolant des câbles DC (Tanaka et al., 2011b) et (Fréchette, 2004).

1.8.3 Le contrôle des paramètres de fabrication

En lien avec la difficulté de contrôle des mécanismes de fabrication aux dimensions nanométriques, la principale source d'incertitude sur les résultats publiés dans le domaine des nanodiélectriques concerne le manque de qualité de la fabrication des nanodiélectriques (Bellucci et al., 2010, pp. 31-64). Il n'est pas rare de constater dans la littérature scientifique et pour un même nanodiélectrique des résultats contradictoires qui peuvent être expliqués par une qualité de fabrication insuffisante car non-standardisée. En effet, la qualité de la dispersion et de l'exfoliation des nanoparticules dans la matrice polymérique est primordiale dans la fabrication de nanodiélectriques afin d'éviter la présence de défauts d'inhomogénéité ou l'aggrégation des nanoparticules en microparticules. De même, certaines nanoparticules étant hydrophiles, il est nécessaire d'assurer l'absence d'humidité au sein du nanodiélectrique.

Ainsi, un protocole de fabrication rigoureux et correctement documenté est donc nécessaire pour la diffusion des résultats et des interprétations auprès de la communauté scientifique. Le rôle de l'interface ne pourra être étudié et compris que si ces conditions sont remplies.

CHAPITRE 2

FABRICATION DES NANODIÉLECTRIQUES

Afin de garantir la moindre dépendance du processus de fabrication sur les propriétés diélectriques des nanodiélectriques, ceux-ci ont été préparés à partir d'une matrice polymérique et d'un mélange maître commercial par la technique de co-extrusion. De plus, l'utilisation d'un mélange maître permet d'éviter la manipulation en laboratoire de nanoparticules dont les effets sur la santé ne sont pas suffisamment documentés. La fabrication des nanocomposites présentée ci-après a été réalisée par M. Bouchaib Zazoum. De plus, la caractérisation de l'intercalation des nanodiélectriques étudiés dans le cadre de ce mémoire ont été présentée par Zazoum et al. (2011) et David et al. (2012) et les résultats sont repris à la fin de ce chapitre.

2.1 Matrice Polymérique - Polyéthylène linéaire basse densité

La matrice polymérique employée est du polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE) disponible sous forme de granules (voir Figure 2.1) auprès de Nova Chemicals sous le nom commercial de SURPASS FPS117-D (Nova Chemicals Inc, 2010). La matrice polymérique de LLDPE est produite par copolymérisation d'éthylène et de 1-octène et présente une densité de 0.917 g/cm^3 et un indice de fluidité de 1.0 g/10 min . Le polyéthylène linéaire basse densité est un polymère semi-cristallin qui présente des chaînes moléculaires CH_2 courtes et linéaires, il n'est que peu ramifié.



Figure 2.1 Granules de polyéthylène linéaire basse densité FPS 117-D de Nova Chemicals
Tirée de Trudel (2011, p. 40)

2.2 Mélange maître – LLDPE/nano-glaises

Le mélange maître employé est une formulation mixte de 50 % massique de LLDPE et de 50% massique de nanoparticules de glaise. Il est disponible sous forme de granules auprès de Nanocor sous le nom commercial de nanoMax®-LLDPE Masterbatch (Nanocor Inc, 2010). Le mélange maître est produit par une technologie brevetée de « melt compounding » (voir Figure 2.2) dont la fabrication est réalisée sans aucun agent compatibilisant depuis 2009 (Elsevier Advance Technology, 2009). Les nanoparticules de glaise utilisées dans la formulation du mélange maître sont un renfort lamellaire argileux de montmorillonite organo-modifié (O-MMT) ayant subies un traitement de surface alkyle-omnium afin d'augmenter la distance entre les feuillets à 20Å tel que représenté sur la Figure 2.3. (Lan, 2007b).



Figure 2.2 Technique de fabrication du mélange-maître nanoMax® de Nanocor
Tirée de Lan (2007b)

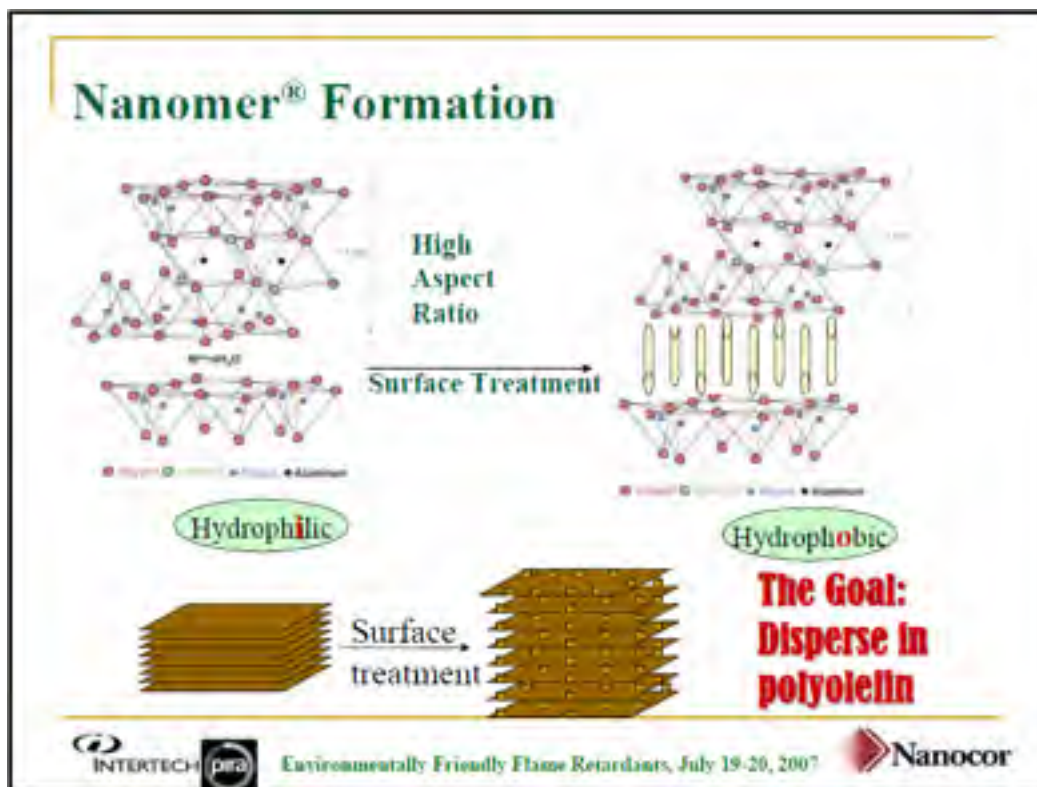


Figure 2.3 Structure moléculaire et traitement de surface des nano-glaises de Nanocor
Tirée de Lan (2007a)

2.3 Préparation des nanodiélectriques

La préparation de nanodiélectriques de différentes compositions massiques est réalisée en quatre étapes : La mesure de la masse des constituants, le séchage des granules, l'extrusion et la mise en forme.

2.3.1 Composition des nanodiélectriques

Les différentes mesures de caractérisation diélectrique détaillées dans les chapitres suivants ont été menées sur des nanodiélectriques ayant les compositions présentées dans le Tableau 2.1. Les pourcentages massiques présentés sont ceux à l'entrée de l'extrudeuse en considérant vraie l'hypothèse de non-pertes de masse dans l'extrudeuse et de bonne

dispersion des constituants. On notera que pour un pourcentage massique de O-MMT fixé, on introduit un pourcentage massique double en mélange maître.

Tableau 2.1 Nom et composition massique des échantillons

Échantillons	Composition massique
LLDPE/nano-glaises 100/0%	100%wt LLDPE
LLDPE/nano-glaises 99/1%	99%wt LLDPE + 1%wt O-MMT
LLDPE/nano-glaises 97/3%	97%wt LLDPE + 3%wt O-MMT
LLDPE/nano-glaises 95/5%	95%wt LLDPE + 5%wt O-MMT

2.3.2 Extrusion des nanodiélectriques

Après le séchage des granules à 40°C pendant 48h aux conditions normales de pression et d'humidité, l'extrusion est réalisée à l'aide d'une extrudeuse à double vis co-rotatives PTW16 de Haake (Trudel, 2011). Le profil de température au sein de l'extrudeuse depuis le trémie d'alimentation jusqu'à la filière de l'extrudeuse est 180-150-170-180-180-180-180-180-180-180 °C, avec un débit d'entrée de 1kg/h et une vitesse de rotation des vis de 140 tours/min (Zazoum et al., 2011). À la sortie de l'extrudeuse, le filon de nanocomposites est découpé en pastilles par un couteau rotatif tel que présenté sur la Figure 2.4 (Trudel, 2011).



Figure 2.4 Pastilles de nanocomposites à la sortie de l'extrudeuse
Tirée de Trudel (2011, p. 46)

2.3.3 Mise en forme des plaques

La mise en forme des plaques est réalisée à l'aide d'une presse hydraulique chauffante avec une pression constante de 5MPa et une température de la presse de 178°C. Les plaques ainsi réalisées ont des dimensions 20x20 cm avec une épaisseur moyenne comprise entre 500µm et 650µm. Toutefois, il existe une grande variance de l'épaisseur entre le centre et les bords d'une même plaque. Il conviendra donc de sélectionner avec soin les endroits de découpes des échantillons pour les différentes mesures de caractérisation diélectrique.

2.4 Caractérisation de l'intercalation des nano-glaises

La dispersion des différents constituants durant le processus d'extrusion si elle est une condition nécessaire n'est pas suffisante. En effet, il a été énoncé de la nécessité de l'exfoliation ou tout au moins de l'intercalation des nanoparticules au sein de la matrice polymérique (Gloaguen et Lefebvre, 2007). D'après le fabricant du mélange maître, les nanoparticules sont déjà correctement dispersées et intercalées au sein de celui-ci. Afin de confirmer cette affirmation et d'évaluer l'intercalation et l'exfoliation des nanocomposites fabriqués, des mesures par Diffraction des Rayons X (XRD) et Microscopie Électronique à Balayage (SEM) ont été menées par Zazoum et al. (2011) et Trudel (2011). Bien que les conditions de fabrication des nanocomposites ne soient pas exactement les mêmes dans ces

deux publications, elles restent similaires. On peut ainsi noter que l'intercalation du mélange maître affirmé par le fabricant est partielle, mais que l'extrusion menée en laboratoire pour la fabrication des nanocomposites permet de l'améliorer.

Les Figure 2.5 et Figure 2.6 représentent respectivement des images par microscopie électronique à transmission (TEM) à respectivement 100 nm et 20 nm d'un échantillon LLDPE/nano-glaises 97/3 %. Elles confirment à la fois la dispersion aléatoire des nanoparticules dans la matrice polymérique et l'intercalation partielle des nano-glaises.

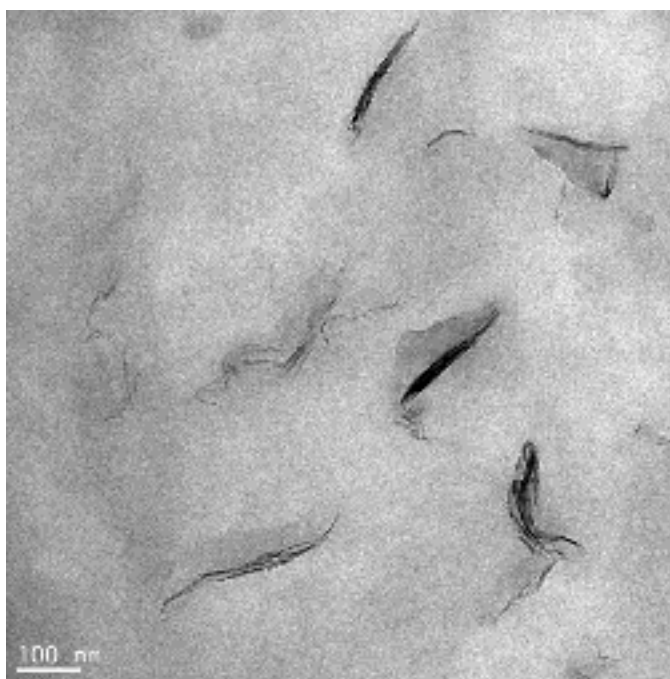


Figure 2.5 Image TEM à 100nm d'un échantillon LLDPE/nano-glaises 97/3 %

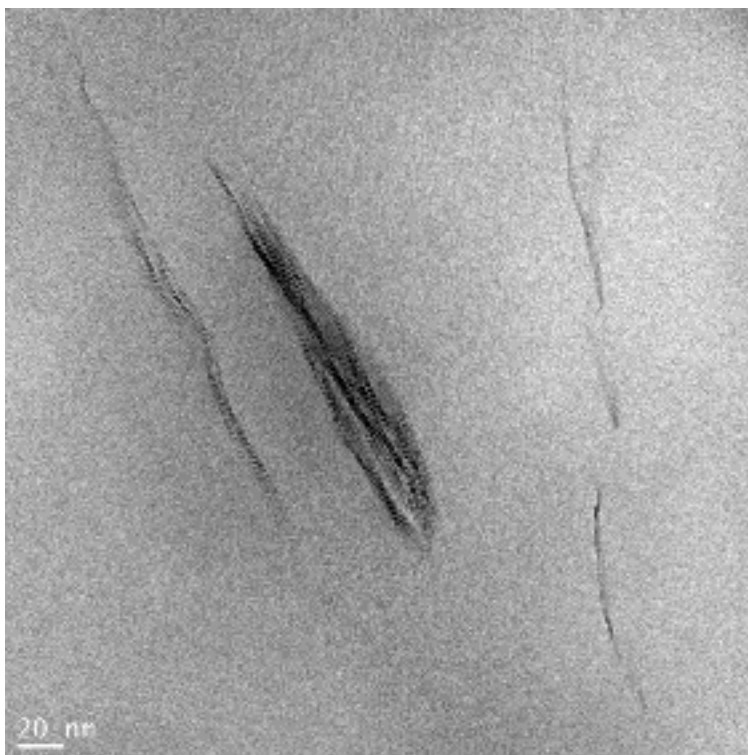


Figure 2.6 Image TEM à 20nm d'un échantillon LLDPE/nano-glaises 97/3 %

Pour conclure, et bien que les nanocomposites ne présentent qu'une structure partiellement intercalée, ils présentent une qualité de fabrication suffisante pour pouvoir être en présence d'interfaces nanométriques et donc être analysés comme des nanodiélectriques. Toutefois, l'optimisation de la fabrication des nanocomposites si elle dépasse le cadre de ce mémoire, s'avère néanmoins primordiale dans l'étude des nanodiélectriques. Cette optimisation peut passer à la fois un contrôle optimal des paramètres de fabrication, mais aussi passer par l'utilisation d'un agent compatibilisant.

CHAPITRE 3

SPECTROSCOPIE DIÉLECTRIQUE

Afin de quantifier à la fois les pertes diélectriques et la permittivité des diélectriques, mais aussi d'obtenir une vision indirecte des structures nanométriques des matériaux, on a couramment recours à la spectroscopie diélectrique. Elle consiste en l'application d'une tension sur un matériau diélectrique et en la mesure du courant résultant. On peut distinguer la spectroscopie fréquentielle et temporelle par la différence de la nature de la tension appliquée (alternative pour le premier et continue pour le deuxième), mais, dans les deux cas, les résultats obtenus sont liés et transposables du domaine fréquentiel au domaine temporel et *vice-versa*. Cependant, toute technique de mesure a ses limites et son domaine d'application. La spectroscopie diélectrique n'échappe pas à ce lieu commun et bien que des normes définissent un protocole de mesure général afin d'obtenir une mesure représentative, fidèle, valide et reproductible, peu d'études se concentrent sur la caractérisation et la quantification des défauts de mesures spécifiques à un appareillage donné. De même, certaines publications mentionnent l'utilisation de feuillet d'argent ou la métallisation des surfaces des échantillons (Schaumburg, 1997) et il convient de quantifier leur intérêt et leur limite réelle. Ce chapitre s'attarde donc sur ces problématiques afin de renforcer la pertinence des résultats et des interprétations qui seront présentés au CHAPITRE 5.

3.1 Spectroscopie Fréquentielle

3.1.1 Principe de la mesure

La spectroscopie fréquentielle est une mesure classique pour caractériser la permittivité et les pertes diélectriques d'un diélectrique solide. La mesure est normée par le standard ASTM D150 de l'American Society for Testing and Materials (2011) et par le standard IEC 60250 de l'International Electrotechnical Commission (1969). Elle consiste à placer un diélectrique entre deux électrodes, à appliquer une tension alternative de fréquence fixe entre les

électrodes et à mesurer la valeur efficace et le déphasage du courant induit. On répète ensuite la mesure pour différentes fréquences (généralement réparties logarithmiquement) sur une plage fréquentielle comprise généralement entre 10^{-4} Hz et 10^6 Hz, soit la plage d'utilisation des analyseurs de réponse fréquentielle (FRA) (Kremer et Schönhals, 2003) . La majorité des FRA permettent des mesures en fonction de la température sous atmosphère contrôlée. Dans ce cas, on parle souvent de « carte de relaxation » du diélectrique. La configuration la plus classique est celle d'un condensateur plan-plan ayant deux électrodes cylindriques concentriques de même diamètre ϕ_{D_0} et de surface \mathcal{A} , d'épaisseur t et une distance inter-électrodes d tel que représenté sur la Figure 3.1.

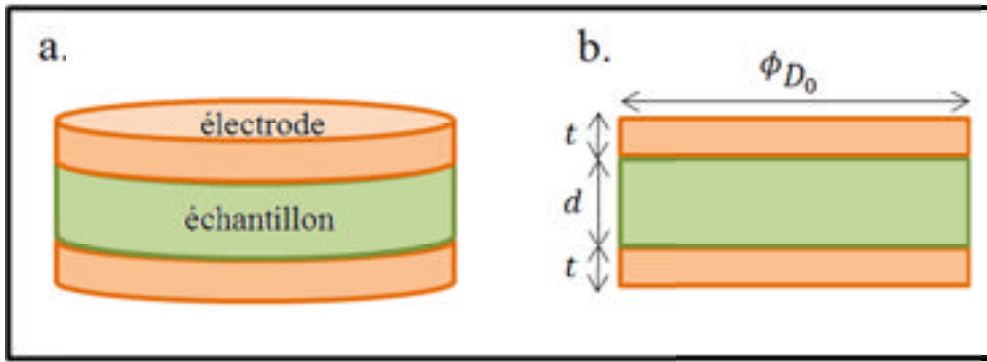


Figure 3.1 Configuration plan-plan
a. Représentation spatiale
b. Représentation plane

En définissant la capacité à vide C_0 de cette configuration, on peut exprimer le courant I et la tension U par

$$I^*(\omega) = J^*(\omega) \times \mathcal{A} \quad (3.1)$$

$$U^*(\omega) = E^*(\omega) \times d \quad (3.2)$$

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{\mathcal{A}}{d} \quad (3.3)$$

En combinant les équations précédentes avec l'équation (1.23), on obtient

$$I^*(\omega) = U^*(\omega) \times \omega C_0 \left[\left(\frac{\sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0} + \epsilon_r''(\omega) \right) + j \epsilon_r'(\omega) \right] \quad (3.4)$$

On introduit fréquemment le complément du déphasage $\delta(\omega)$ entre le courant et la tension tel que représenté sur la Figure 3.2. Ce terme est aussi appelé angle de perte car il représente l'écart angulaire entre les courants pour un diélectrique parfait et pour un diélectrique réel (David, 2010b). En effet, pour un diélectrique parfait donc sans pertes, le courant est en quadrature de phase avec la tension.

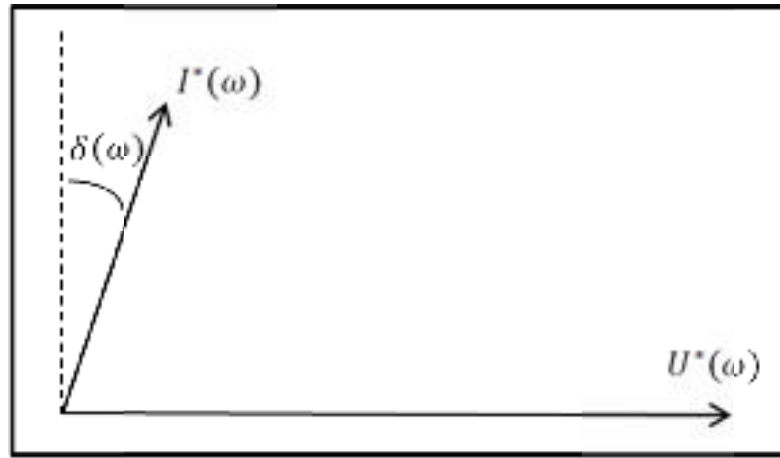


Figure 3.2 Représentation dans un diagramme de phase du courant $I^*(\omega)$, de la tension $U^*(\omega)$ et l'angle de perte $\delta(\omega)$

On peut donc réécrire l'équation (3.4) tel que

$$\begin{aligned} I^*(\omega) &= U^*(\omega) \times \omega C_0 [\epsilon_r'(\omega) \times \tan(\delta(\omega)) + j \epsilon_r'(\omega)] \\ &= U^*(\omega) \times j \omega C^*(\omega) \end{aligned} \quad (3.5)$$

avec la tangente de perte $\tan(\delta(\omega))$ définit tel que,

$$\tan(\delta(\omega)) = \frac{\frac{\sigma_{dc}}{\omega \epsilon_0} + \epsilon_r''(\omega)}{\epsilon_r'(\omega)} \quad (3.6)$$

et avec la capacité complexe $C^*(\omega)$ définie tel que,

$$C^*(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) = C_0 \left[\varepsilon_r'(\omega) - j[\varepsilon_r'(\omega) \times \tan(\delta(\omega))] \right] \quad (3.7)$$

Ainsi, connaissant la géométrie, la mesure de la valeur efficace et du déphasage du courant permet de remonter facilement à la permittivité réelle et à l'angle de perte du diélectrique. On notera cependant qu'il n'est pas possible de différencier la contribution de la conductivité de celles de la permittivité imaginaire. Par abus de langage, on appelle toutefois le terme représentant la somme de la conductivité et de la permittivité imaginaire seulement la permittivité imaginaire. À des fins de clarté, cette somme sera appelée permittivité imaginaire apparente et notée ε_{rapp}'' .

3.1.2 Appareillage et caractéristique de la mesure

Les mesures de spectroscopie fréquentielle ont été réalisées en utilisant un analyseur de réponse fréquentielle Alpha-AK de Novocontrol Technologies (2004a) et (2008) équipé de la cellule de test active ZGS (Novocontrol Technologies, 2004b) et du système de contrôle de température Quatro Cryosystem (Novocontrol Technologies, 2009). Entre autre, cette configuration permet l'application d'une tension alternative de valeur efficace maximale de 3V sur une plage fréquentielle allant de 3 μ Hz à 3 MHz et pour des températures allant de -160°C à +400°C. L'échantillon doit avoir un diamètre compris entre 10 mm et 40 mm.

3.1.3 Caractérisation et quantification des sources d'incertitudes de la mesure

La caractérisation et la quantification des incertitudes de mesure de la spectroscopie fréquentielle est dépendante de l'échantillon considéré. En effet, la permittivité, le diamètre, l'épaisseur et l'état de surface vont influencer sur la précision de la mesure. Dépendamment de l'appareillage utilisé et des échantillons, certaines incertitudes seront prépondérantes.

L'énoncé qui suit est non-exhaustif et est en lien strictement avec un échantillon référence de polyéthylène linéaire basse densité avec une permittivité relative ε_r de 2.3, une tangente de perte $\tan(\delta)$ de l'ordre de 10^{-4} , un diamètre ϕ_{D_0} de 40mm et une épaisseur moyenne e égale à $580 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$. On notera que la distance inter-électrode d est égale à l'épaisseur de l'échantillon e sauf si le contraire est explicitement mentionné. De plus, la permittivité relative ε_r de l'échantillon est une valeur approchée de la valeur approximative calculée par la relation de Clausius-Mossotti $\varepsilon_{r_{CM}} = 2.38$ avec l'équation (1.15) connaissant la masse volumique $\rho_m = 917 \text{ kg.m}^3$, la masse molaire du monomère C_2H_4 $M_{\text{C}_2\text{H}_4} = 28.06 \text{ kg.mol}^{-1}$, la polarisabilité électronique du monomère $\alpha_{e_{\text{C}_2\text{H}_4}} = 4.264 \times 10^{-40} \text{ F.m}^2$ et sachant que le moment dipolaire permanent μ est nul.

3.1.3.1 Précision de l'appareillage et références

Pour la configuration mentionnée précédemment, Novocontrol Technologies donne la spécification de la précision de la mesure présentée sur la Figure 3.3. On notera que pour la cellule active ZGS, cette précision est donnée au niveau des électrodes pour une température de 20°C et une tension appliquée de 3V et ceci après avoir effectué toutes les calibrations de l'appareil de mesure. Ainsi, pour les caractéristiques de l'échantillon référence et compte tenu des faibles pertes, le module de la capacité complexe $|C_{ech}^*|$ peut être considéré comme égal à la capacité réelle de l'échantillon C'_{ech} tel que

$$|C_{ech}^*| \cong C'_{ech} = \varepsilon'_r \times C_0 = \varepsilon'_r \varepsilon_0 \frac{\mathcal{A}}{e} = \varepsilon'_r \varepsilon_0 \frac{\pi(\phi_{D_0})^2}{4e} \cong 44 \text{ pF} \quad (3.8)$$

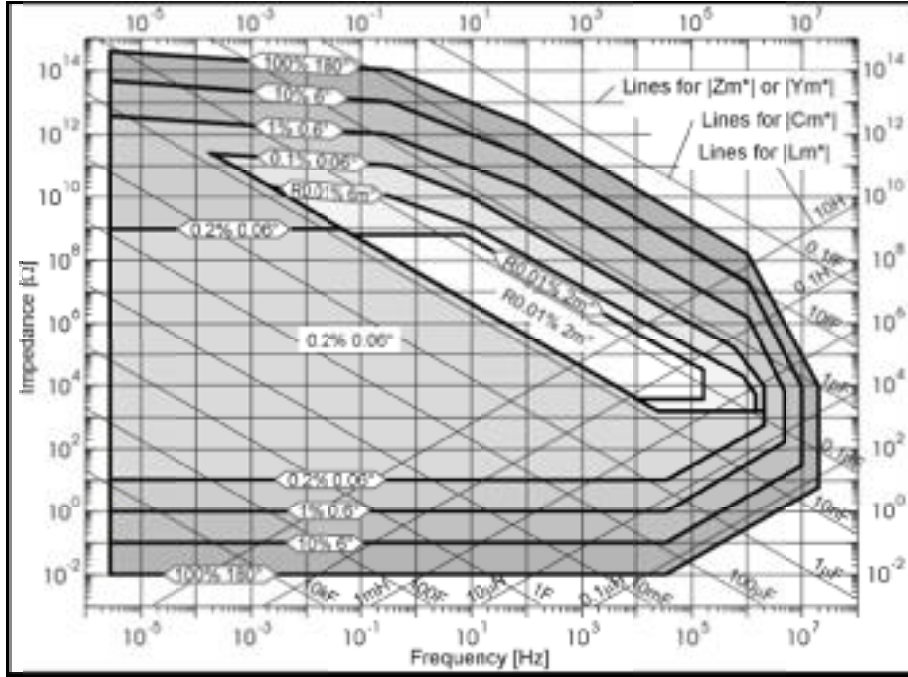


Figure 3.3 Spécification de la précision de l'analyseur de réponse fréquentielle Alpha-A de Novocontrol
Tirée de Novocontrol Technologies (2010)

D'après la Figure 3.3 et pour un module de la capacité complexe de 44 pF, on peut lire une précision relative sur le module de la capacité complexe $|C_{ech}^*|$ inférieur à 0.1% et sur l'angle de perte δ inférieur à 0.06° sur une plage fréquentielle de 10^{-2} Hz à 10^6 Hz. Ainsi, la précision sur la mesure par le FRA de la permittivité réelle est telle que

$$\frac{|\Delta \varepsilon'_r|}{\varepsilon'_r} \leq 0.1 \% \quad (3.9)$$

De même, la précision sur la mesure par le FRA de la tangente de perte est telle que

$$\frac{|\Delta \tan(\delta)|}{\tan(\delta)} \leq 0.1 \% \quad (3.10)$$

Sachant que l'incertitude relative sur un produit de deux grandeurs est égale à la somme de leurs incertitudes relatives (Lavoie, 2009), la précision sur la mesure par le FRA de la permittivité imaginaire apparente ε''_{rapp} est telle que

$$\frac{|\Delta \varepsilon''_{rapp}|}{\varepsilon''_{rapp}} \leq 0.2 \% \quad (3.11)$$

Ainsi, pour obtenir la meilleure précision de mesure avec l'appareillage considéré, il serait judicieux de caractériser un échantillon de capacité comprise entre 50 pF et 500 pF.

3.1.3.2 Câblage

Le câblage de la cellule de test est un paramètre important d'incertitude sur la mesure de la permittivité complexe. Cependant, la cellule active utilisée pour faire les mesures de spectroscopie fréquentielle possède une électronique de compensation qui liée à des procédures de calibration permet de s'affranchir de ces incertitudes.

3.1.3.3 Effet de bord

Lorsque la cellule de mesure est équivalente à un condensateur plan-plan, l'approximation communément effectuée est que le champ électrique est homogène au sein du diélectrique et nul à l'extérieur de celui-ci. En réalité, le champ électrique à l'intérieur du diélectrique est inhomogène aux extrémités des électrodes et à l'extérieur du diélectrique il n'est pas nul. On nomme ceci l'effet de bord. Ainsi, la capacité mesurée C_{mes}^* par le FRA consiste en une capacité de bord purement réelle C'_{bord} en parallèle avec la capacité complexe de l'échantillon $C_{éch}^*$ (Figure 3.4).

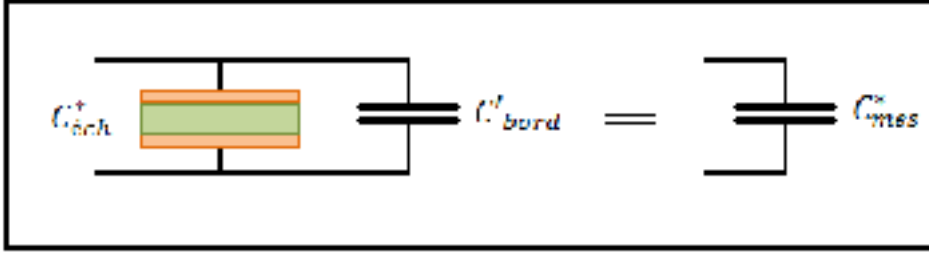


Figure 3.4 Représentation sous forme de circuit électrique de l'effet de bord

L'équipementier Novocontrol (Schaumburg, 1997) et l'organisme de normalisation American Society for Testing and Materials (2011) recommandent l'utilisation de la formulation analytique de Scott et Curtis (1939) inspirée des travaux de Kirchhoff (1877) afin de quantifier et de compenser la capacité de bord. Cette formulation s'écrit telle que

$$\frac{C'_{bord}}{C_0} = \frac{2d}{\pi\phi_{D_0}} \left[\ln \left(\frac{8\pi \times \phi_{D_0}}{d} \right) - 3 + \left(1 + \frac{t}{d} \right) \ln \left(1 + \frac{t}{d} \right) - \frac{t}{d} \ln \left(\frac{t}{d} \right) \right] \quad (3.12)$$

Ainsi, et sachant que l'épaisseur t des électrodes est de 2 mm, l'erreur relative sur la permittivité réelle pour l'échantillon considéré est telle que

$$\frac{\Delta\epsilon'_r}{\epsilon'_r} = \frac{C'_{bord}}{C_0 \times \epsilon'_r} = -2.7\% \quad (3.13)$$

On notera que cette erreur est aisément compensable d'un point de vue expérimental pour une configuration plan-plan et qu'on peut la minimiser soit en augmentant le rapport diamètre de l'échantillon ϕ_{D_0} sur l'épaisseur de l'échantillon d ou soit en diminuant l'épaisseur des électrodes t .

3.1.3.4 Non-planéité de l'échantillon

Malgré le soin apporté à la fabrication des échantillons et en particulier à l'étape de la mise en forme par la presse hydraulique, les échantillons présentent des surfaces ondulées tel que

représenté sur la Figure 3.5. On notera que l'épaisseur moyenne de l'échantillon e est sensiblement plus petite que la distance inter-électrode d . Il en résulte donc à la fois une incertitude sur la mesure de l'épaisseur de l'échantillon, mais aussi la création d'entrefer entre les électrodes et la surface de l'échantillon.

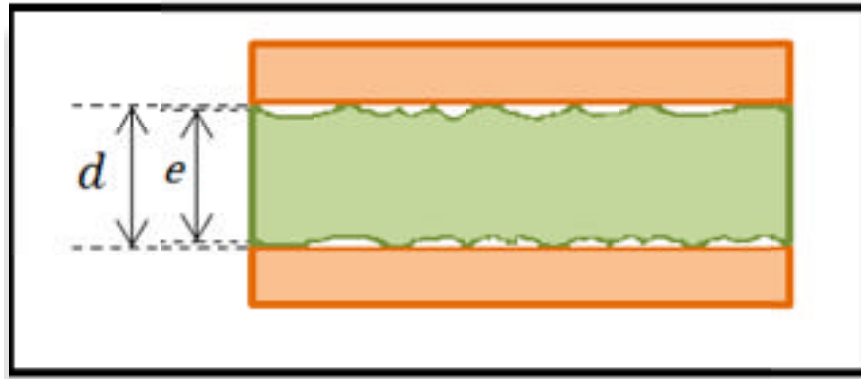


Figure 3.5 Représentation schématique de la non-planéité des échantillons

Concernant l'incertitude sur la mesure de l'épaisseur Δe qui est de $\pm 20\mu\text{m}$, celle-ci se traduit par une incertitude sur la mesure de la permittivité relative complexe $\Delta \epsilon_r^*$ telle que

$$\frac{\Delta \epsilon_r^*}{\epsilon_r^*} \leq e \left(\frac{1}{e + \Delta e} - \frac{1}{e} \right) = -3.3\% \quad (3.14)$$

Concernant les entrefers, ceux-ci peuvent être vus comme une capacité parasite réelle C'_{entrefer} en série avec la capacité complexe de l'échantillon $C_{\text{éch}}^*$ (Figure 3.6).

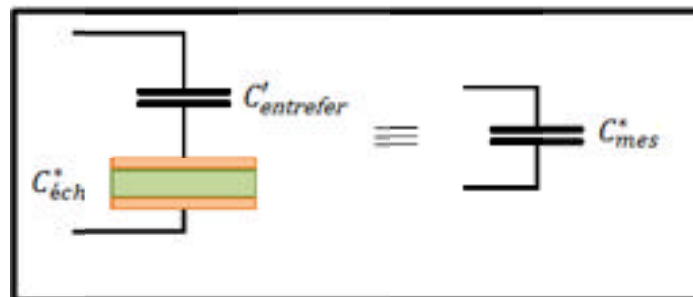


Figure 3.6 Représentation sous forme de circuit électrique des entrefers

Soit,

$$C_{mes}^* = \frac{C'_{entrefer} C_{éch}^*}{C'_{entrefer} + C_{éch}^*} \quad (3.15)$$

$$\varepsilon_{mes}^* = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{éch}^*}{\varepsilon_0 e + \varepsilon_{éch}^* a} \times (e + a) \quad (3.16)$$

Ne pouvant évaluer la contribution réelle des entrefers à la capacité d'entrefer, on se place dans le cas le plus défavorable qui correspond à une épaisseur d'entrefer a égale à l'incertitude maximale sur l'épaisseur soit 20 μm , une épaisseur d'échantillon égale à sa valeur moyenne e soit 580 μm et donc une distance inter-électrode d de 600 μm . Ainsi, l'incertitude relative sur la permittivité complexe est telle que

$$\frac{\Delta \varepsilon_{éch}^*}{\varepsilon_{éch}^*} = \frac{\varepsilon_{mes}^* - \varepsilon_{éch}^*}{\varepsilon_{éch}^*} \leq -4.2 \% \quad (3.17)$$

Ainsi, pour des échantillons dont l'épaisseur moyenne est inférieure au millimètre, tant la mesure de l'épaisseur que l'état du fini de surface constituent des sources d'incertitude sur la permittivité complexe conséquentes et difficilement maîtrisables. La solution la plus simple consiste à améliorer le fini de surface lors de la fabrication, mais cela peut ne pas être possible. Une autre solution simple est d'augmenter l'épaisseur de l'échantillon, mais ceci peut entrer en contradiction avec la précision et les limites de sensibilité de l'appareillage. Une dernière solution simple passe par une cellule active munie d'un micromètre afin de mesurer la valeur réelle de la distance inter-électrode. On compense ainsi l'incertitude sur la mesure de l'épaisseur de l'échantillon, mais on ne peut compenser par cette méthode l'incertitude créée par les entrefers d'air résultant de la non-planéité de la surface. Enfin, Schaumburg (1997) propose l'utilisation de feuillets conducteurs ou la métallisation de la surface par pulvérisation cathodique afin de réduire ces incertitudes, mais sans quantifier expérimentalement ces effets.

3.1.3.5 Utilisation de feuillets conducteurs

L'utilisation de feuillets conducteurs consiste à introduire dans le sandwich électrodes-diélectrique-électrodes des feuillets d'argent très fin tels que celui-ci devienne électrodes-feuillets-diélectrique-feuillets-électrodes afin d'épouser les formes de l'échantillon tel qu'illustré sur la Figure 3.7 et donc de s'affranchir des incertitudes liées aux entrefers. Cependant, si cette méthode est économique et facile à mettre en pratique, elle amène plus d'incertitudes qu'elle n'en réduit. En effet, afin d'être certain que les entrefers sont supprimés, il est nécessaire d'appliquer une pression sur chaque électrode pouvant déformer le diélectrique si celui-ci est souple. L'incertitude sur la valeur de l'épaisseur de l'échantillon va donc augmenter. De plus, les feuillets et le diélectrique n'étant pas physiquement liés l'un à l'autre, la mesure ne sera pas reproductible. Enfin, la capacité de bord ne pourra pas être analytiquement calculée et donc compensée. Pour ces raisons, cette solution n'est pas conseillée.

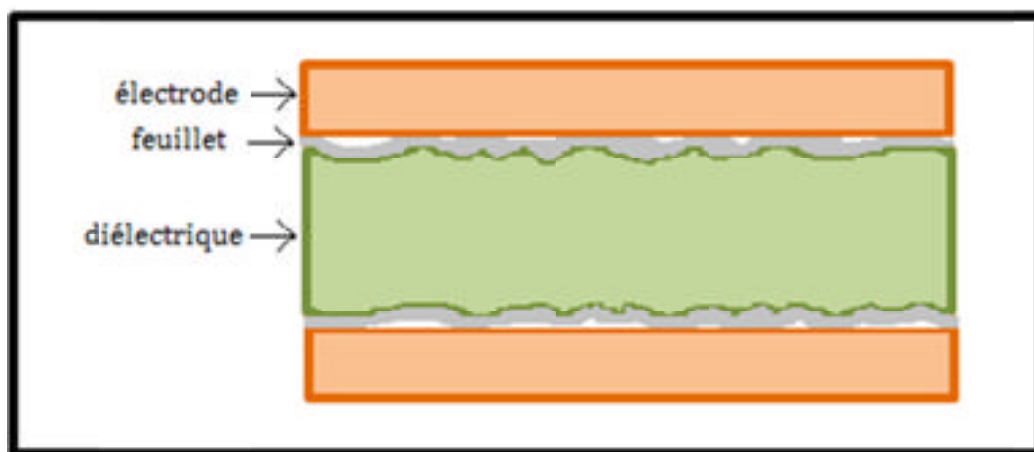


Figure 3.7 Représentation schématique de l'utilisation de feuillets conducteurs

3.1.3.6 Métallisation de la surface des échantillons par pulvérisation cathodique

La métallisation de la surface des échantillons par pulvérisation cathodique consiste à déposer sur les surfaces planes des échantillons une couche mince de quelques nanomètres

d'atomes métalliques. Cette technique permet de s'affranchir de l'incertitude sur les entrefers car le contact des électrodes avec un seul point de la couche métallique va permettre d'appliquer le potentiel sur toute la surface de l'échantillon. On notera que si la surface est très ondulée, le champ électrique appliqué au diélectrique ne sera plus homogène dans la zone de contact couche métallique-diélectrique, mais ceci n'entraîne que peu d'incertitude sur la mesure totale. Afin de vérifier expérimentalement, les effets d'une métallisation des surfaces, une mesure de spectroscopie fréquentielle à différentes températures sur un échantillon de LLDPE a été menée avant et après dépôt d'or. La mesure a été effectuée pour une tension alternative de 3V, une plage fréquentielle de 0.01 Hz à 3 MHz et un cycle de température tel que [23, -120, -90, -60, -30, 0, 30, 60, 23]. Les mesures à 23°C au début et à la fin du cycle de température permettent de vérifier si le cycle affecte le diélectrique. La Figure 3.8 présente une comparaison de la permittivité réelle et de la tangente de perte du LLDPE 100% afin de visualiser les effets de la métallisation pour la première température du cycle $T=23^{\circ}\text{C}$ et pour la température $T=30^{\circ}\text{C}$.

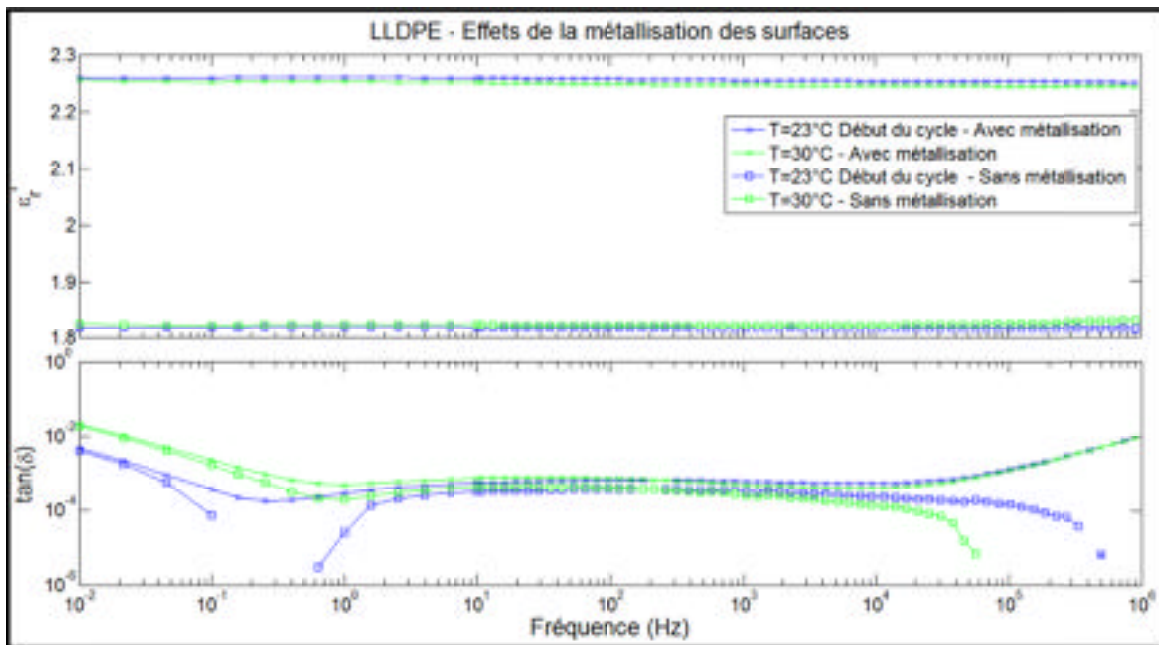


Figure 3.8 Comparaison de l'effet de la métallisation des surfaces sur la permittivité réelle et la tangente de perte mesurées pour du LLDPE 100% aux températures de 23°C et 30°C

Dans un premier temps, on remarque que la valeur de la permittivité réelle ε_r' est constante sur tout l'intervalle de fréquence et que la température influe peu sur la valeur absolue. Toutefois, la permittivité réelle augmente fortement avec la métallisation (+20%) et se rapproche de la valeur théorique du LLDPE. On peut donc estimer que la métallisation permet de réduire l'incertitude sur la mesure de la permittivité réelle. Dans un second temps, on remarque que la tangente de perte $\tan(\delta)$ (dont la valeur absolue est indépendante de l'épaisseur de l'échantillon) présente la même caractéristique avec et sans métallisation toutefois la métallisation augmente légèrement la valeur des pertes et provoque l'apparition d'une aile haute fréquence sur la tangente de perte possiblement lié à une résistance de contact (Hwang et al., 1997). Ainsi, si la métallisation présente l'avantage de diminuer l'incertitude sur la valeur de la permittivité réelle, elle présente aussi le désavantage de dénaturer la mesure des pertes diélectriques pour des matériaux faibles pertes tels que le LLDPE.

La Figure 3.9 présente une comparaison de la permittivité réelle et de la tangente de perte du LLDPE 100% afin de visualiser les effets de la métallisation pour la première température du cycle $T=23^\circ\text{C}$ et pour la température finale du cycle $T=23^\circ\text{C}$. Dans un premier temps, on remarque que la valeur de la permittivité réelle ε_r' et la tangente de perte sont sensiblement identiques sur tout l'intervalle de fréquence en début et en fin du cycle sans métallisation des surfaces. La faible différence étant possiblement liée à la modification de la cristallinité (taux de cristallinité et dimensions des cristaux) du LLDPE lorsque l'on applique une température de 60°C suivie d'un refroidissement à 23°C (Runt et Fitzgerald, 1997, pp. 107-132). Dans un second temps, on remarque une grande différence entre les résultats en début et fin de cycle lorsqu'une métallisation des surfaces a été réalisée. On constate ainsi l'apparition d'un pic de polarisation à 10 Hz et s'étalant sur 5 décades qui n'existe pas au début du cycle de température et qui n'existe pas dans le polymère sans métallisation. Une explication possible est liée à la diffusion de l'or dans la matrice polymérique du polyéthylène lorsque la température augmente (Faupel, Willecke et Thran, 1998), (Chaloupka et al., 2010) et (Hatakeyama, Onishi et Nishikawa, 2011). Dans ce cas, une interface est créée entre les atomes d'or et la matrice polymérique ce qui conduit à une

altération des propriétés de la matrice polymérique qui entraîne une polarisation interfaciale et abaisse la valeur de la permittivité réelle du diélectrique (Roy et al., 2005a).

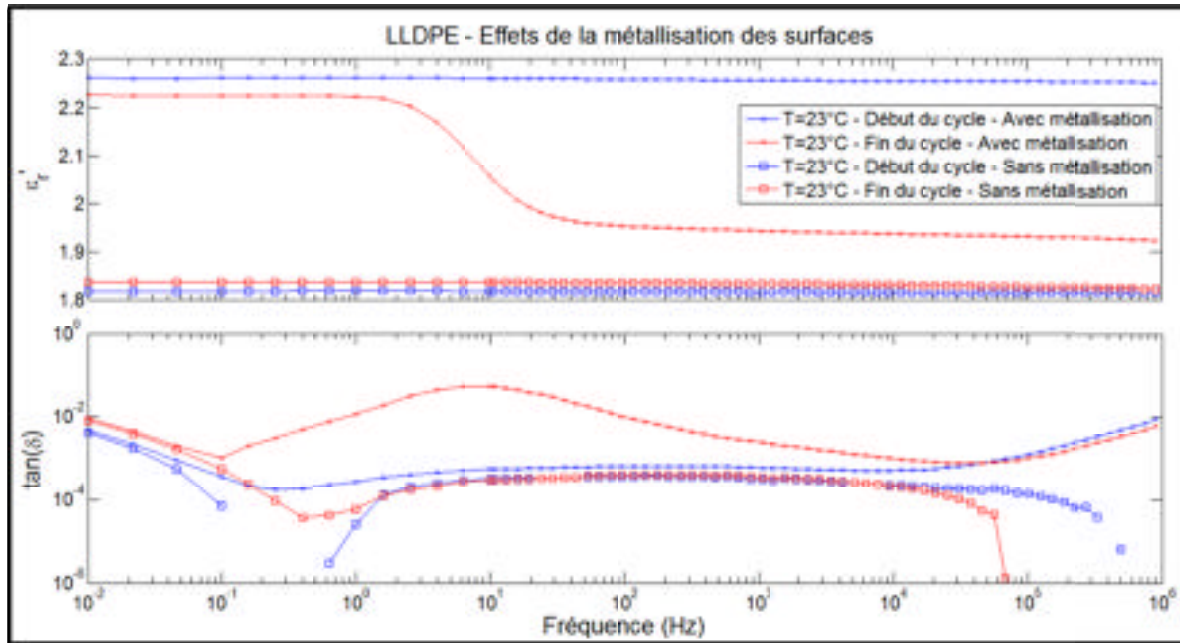


Figure 3.9 Comparaison de l'effet de la métallisation des surfaces sur la permittivité réelle et la tangente de perte mesurée pour du LLDPE 100% aux températures de 23°C avant et après le cycle de température

En conclusion, si la métallisation des surfaces de l'échantillon par pulvérisation cathodique permet de diminuer l'incertitude sur la valeur de la permittivité réelle des échantillons, elle pose deux problèmes principaux. Le premier problème concerne la dénaturation des pertes et l'apparition d'une aile à haute fréquence. Le deuxième problème concerne la diffusion de l'or dans la matrice polymérique entraînant une polarisation interfaciale et dénaturant la mesure.

3.2 Spectroscopie Temporelle et Conductivité

La spectroscopie temporelle repose sur l'application d'une tension continue à un diélectrique et à la mesure du courant résultant en fonction du temps. Il est ensuite possible de transposer les données du domaine temporel au domaine fréquentiel. Enfin, il est usuel de mesurer la conductivité d'un diélectrique grâce à une mesure de spectroscopie temporelle.

3.2.1 Principe de la mesure

Afin de pallier les défauts de mesures liés à « l'effet mémoire » des diélectriques, les mesures de spectroscopies temporelles sont couramment effectuées selon un cycle composé de la mesure du courant de polarisation I_{pol} résultant de l'application d'un échelon de tension suivit de la mesure du courant de dépolarisation $I_{dép}$ résultant de la mise en court-circuit du diélectrique tel que représenté sur la Figure 3.10 (Tourelle, 2009).

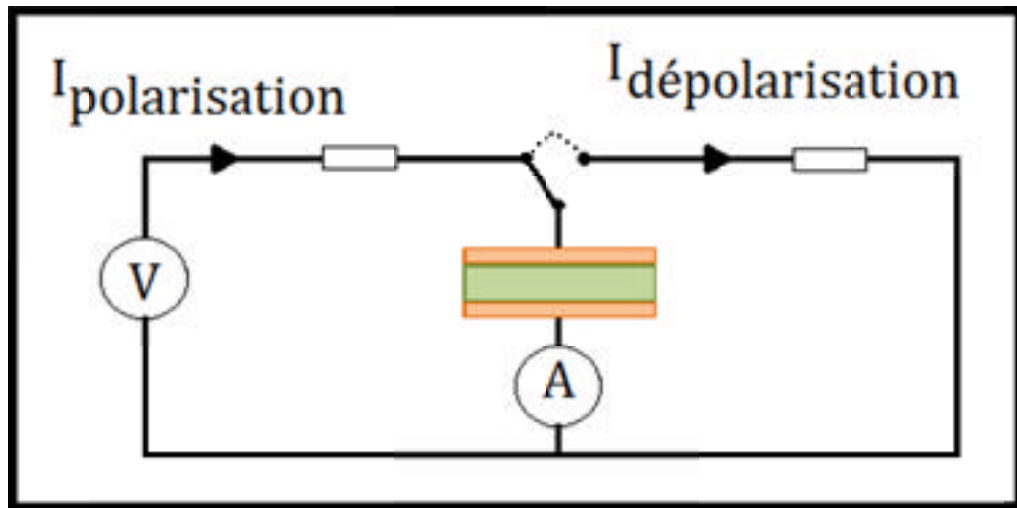


Figure 3.10 Représentation schématique d'un montage de spectroscopie diélectrique

Pour une configuration plan-plan et en combinant l'équation (1.18) et la réciproque temporelle des équations (3.1), (3.2) et (3.3), on peut écrire que le courant résultant de l'application d'une tension $U(t)$ est tel que

$$I(t) = C_0 \left[\frac{\sigma_{dc} U(t)}{\varepsilon_0} + \frac{dU(t)}{dt} + \int_0^{+\infty} f(\tau) U(t - \tau) d\tau \right] = I_{cd} + I_c + I_p \quad (3.18)$$

avec, le premier terme correspondant au courant de conduction directe I_{cd} , le deuxième terme correspondant aux charges libres que l'on nomme courant capacitif I_c (en négligeant la

constante de temps introduite par la résistance R du câblage et de la source de tension) et enfin le troisième terme correspondant au courant lié aux mécanismes de polarisation I_p .

Selon David (2010a), et en considérant l'application d'un échelon de tension U_0 pendant un temps de polarisation t_{pol} suivie d'un court-circuit défini tel que

$$U(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ U_0, & 0 \leq t < t_{pol} \\ 0, & t \geq t_{pol} \end{cases} \quad (3.19)$$

L'expression des courants de polarisation et de dépolarisation est telle que

$$I(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ I_{pol}(t) = C_0 U_0 \left[\frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0} + \delta(t) + f(t) \right], & 0 \leq t < t_{pol} \\ I_{dépol}(t) = -C_0 U_0 [\delta(t - t_{pol}) + f(t - t_{pol}) - f(t)], & t > t_{pol} \end{cases} \quad (3.20)$$

De plus, le terme $f(t)$ dans la dernière équation représente l'effet mémoire et tend vers une valeur nulle pour un temps de polarisation suffisamment long. En réécrivant l'équation (3.20), en négligeant l'effet mémoire et en différenciant la nature des courants, on a

$$I(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ I_{pol}(t) = I_{cd} + I_c(t) + I_p(t), & 0 \leq t < t_{pol} \\ I_{dépol}(t) = -I_c(t) - I_p(t), & t > t_{pol} \end{cases} \quad (3.21)$$

On peut extraire le courant de conduction I_{cd} et ainsi obtenir la conductivité σ_{dc} de l'échantillon en ajoutant le courant de polarisation I_{pol} au courant de dépolarisation $I_{dépol}$ pour tout temps t .

$$\sigma_{dc} = \frac{\varepsilon_0}{U_0 C_0} \times I_{cd} = \frac{\varepsilon_0}{U_0 C_0} \times (I_{pol}(t) + I_{dépol}(t)), \quad \forall t \in [0, t_{pol}] \quad (3.22)$$

On notera que le standard D257 de l’American Society for Testing and Materials (2007) propose un protocole simplifié pour mesurer la résistivité de matériaux isolants. Le protocole proposé étant de calculer la conductivité en prenant le courant après un temps de polarisation déterminé (en général 5 minutes). Toutefois, ce protocole ne prend pas en compte le courant lié au mécanisme de polarisation I_{pol} rémanent qui peut sérieusement compromettre la qualité de la mesure. La mesure de la conductivité telle que proposée à l’équation (3.22) permet de combler en partie cette lacune.

3.2.2 Transposition du domaine temporel au domaine fréquentiel

Pour des diélectriques linéaires, il est possible de transposer les mesures effectuées dans le domaine temporel vers le domaine fréquentiel et *vice-versa* car la fonction de réponse temporelle est connectée à la susceptibilité complexe par la transformée de Fourier tel que défini dans le chapitre 1.5. La combinaison de la spectroscopie temporelle et fréquentielle permet de dépasser les contraintes de chacune des mesures afin d’obtenir des informations supplémentaires sur le diélectrique. Parmi ces dernières, on peut citer la vérification de la linéarité des propriétés diélectriques en fonction du champ électrique, l’extension du domaine fréquentiel vers les basses fréquences pour des temps d’acquisition par spectroscopie temporelle relativement plus courts et la différenciation de la permittivité imaginaire de la conductivité du diélectrique. On remarquera que les mécanismes d’injections de charges et de charges à l’interface électrodes-diélectrique sont des phénomènes non linéaires et ne peuvent donc pas être transposés d’un domaine à l’autre sans dénaturer leurs natures.

Afin de transposer les données du domaine temporel vers le domaine fréquentiel, il est possible d’utiliser trois approches : la transformée de Fourier numérique, le lissage des données par une fonction ayant une transformée de Fourier analytique et l’approximation d’Hamon. Toutefois, les courants de polarisation et dépolarisation étant fortement non périodiques et mesurés sur une large période de temps, la transformée de Fourier numérique

ne permet généralement de transposer les données dans le domaine fréquentiel qu'au prix d'approximation contraignante (Helgeson, 2000).

3.2.2.1 Transformée de Fourier analytique

La transformée de Fourier analytique consiste à lisser les données par une courbe représentée par une fonction ayant une transformée de Fourier analytique et ainsi de transposer les données temporelles dans le domaine des fréquences (Helgeson, 2000). Elle permet ainsi d'obtenir la permittivité complexe du diélectrique grâce à la transformée de Fourier analytique de la fonction de réponse. Toutefois, elle suppose d'identifier les mécanismes de polarisation et de conduction *a priori*. Jonscher (1983) et (1996) propose que la fonction de réponse $f(t)$ correspondant à la transition à un temps τ entre deux mécanismes de polarisation différents s'exprime sous la forme de la « réponse universelle » telle que

$$f(t) = \frac{A}{\left(\frac{t}{\tau}\right)^m + \left(\frac{t}{\tau}\right)^n} \quad (3.23)$$

avec, A , m et n des constantes et $0 < m < 1$ et $0 < n < 2$. Cette fonction n'ayant pas de transformée de Fourier analytique, Helgeson (2000) propose une modification de l'équation (3.23) afin que la fonction de réponse $f(t)$ possède une transformée de Fourier analytique et reste asymptotiquement égale à la réponse universelle tel que

$$f(t) = A \left[e^{-\frac{t}{\tau}} \times \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-m} + \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \times \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-n} \right] \quad (3.24)$$

avec, A , m et n des constantes et $0 < m < 1$ et $0 < n < 2$. Ainsi, la transformée de Fourier analytique de l'équation (3.24) s'exprime telle que

$$\chi^*(\omega) = A \left[\frac{\tau^m \times \Gamma(1-m)}{\left(\frac{1}{\tau} + j\omega\right)^{1-m}} - \frac{\tau^n \times \Gamma(1-n)}{\left(\frac{1}{\tau} + j\omega\right)^{1-n}} + \frac{\tau^n \times \Gamma(1-n)}{(j\omega)^{1-n}} \right] \quad (3.25)$$

avec, $\Gamma(x)$, la fonction *Gamma* et j , le nombre imaginaire. Ainsi, en séparant la susceptibilité complexe $\chi^*(\omega)$ en partie réelle et imaginaire, il est possible de transposer la fonction de réponse du diélectrique $f(t)$ vers la réponse diélectrique fréquentielle. Si plusieurs mécanismes existent au sein du diélectrique (polarisations, dispersion basse fréquence...), il est nécessaire de les identifier et de considérer la fonction réponse générale comme la somme des fonctions réponses de chaque mécanisme. Il en sera ainsi de même pour la susceptibilité complexe. On rappelle ici que la permittivité réelle $\varepsilon'(\omega)$ est égale à la susceptibilité réelle $\chi'(\omega)$ à laquelle s'ajoute un facteur ε'_∞ prenant en compte la contribution de polarisations pour les hautes fréquences. Il est donc nécessaire d'évaluer ce facteur à une fréquence commune aux techniques de spectroscopie temporelle et fréquentielle.

3.2.2.2 Approximation d'Hamon

L'approximation d'Hamon permet d'approximer la valeur de la permittivité imaginaire mesurée ε''_{mes} à partir des mesures des courants de polarisation et dépolarisation réalisées par spectroscopie temporelle. Selon Hamon (1952), l'approximation se base sur une fonction de réponse définie sous la forme d'une fonction puissance $f(t) = A \cdot t^{-n}$ par morceaux et $-n$ étant une constante. En notant que la relation entre le temps et la fréquence entrant dans le calcul de la transformée de Fourier de la fonction réponse est relativement constante sur l'intervalle $0.3 < n < 1.2$, l'approximation sur ε''_{mes} est inférieure à 3% sur chaque morceau et l'erreur maximale à la jonction entre deux morceaux est inférieure à 15% dans le cas le plus défavorable et communément inférieur à 5%. En posant $\omega t = 0.63$, l'approximation d'Hamon s'écrit telle que

$$\varepsilon''_{mes}(\omega) = \frac{i(t)}{\omega C_0 U_0} \quad (3.26)$$

avec, $i(t)$ étant au choix le courant de polarisation $i_{pol}(t)$ ou le courant de dépolarisation $i_{dépol}(t)$ ce qui permet de considérer ou d'exclure la contribution de la conductivité σ_{dc} dans la mesure de la permittivité imaginaire mesurée ε''_{mes} . En plus d'être très simple à mettre en œuvre, cette approximation permet de « gagner » une décade en fréquence par rapport à la transformée de Fourier analytique car le facteur $\omega t = 0.63$ (équivalent à $f \cong 0.1/t$) permet virtuellement d'accéder aux résultats de la permittivité imaginaire $\varepsilon''_{mes}(\omega)$ à des fréquences inférieures d'une décade.

3.2.3 Appareillage et caractéristique de la mesure

Les mesures de spectroscopie temporelles et de conductivité ont été réalisées en utilisant un électromètre 6517B de Keithley Instruments Inc. (2010) connecté à un porte-échantillon 8009 (Keithley Instruments Inc., 1997). Le porte-échantillon est composé de deux électrodes en caoutchouc dopées par du noir de carbone afin de les rendre conductrices et d'une électrode de garde afin de garantir l'homogénéité du champ électrique au sein du diélectrique et de minimiser les courants surfaciques parasites. La connexion entre l'entrée du multimètre de l'électromètre et du porte-échantillon est réalisée par un câble triaxial afin de ne pas être affecté par les interférences électromagnétiques. Entre autre, cette configuration permet l'application d'une tension continue de valeur maximale de 1000V et la mesure de courant de l'ordre de 1 pA. Ce qui correspond à une conductivité de l'ordre de $10^{-16} \text{ S.m}^{-1}$. L'échantillon doit avoir un diamètre compris entre 63.5 mm et 88.9 mm. L'acquisition des points de mesure est réalisée à l'aide du logiciel « 6524 High-Resistance Measurement Software - Hi-R Test ».

Afin de réaliser la transposition des mesures du domaine temporel au domaine fréquentiel, il est nécessaire de minimiser les incertitudes résultant du déplacement de l'échantillon entre les mesures de spectroscopie temporelle et fréquentielle. Pour tenir compte de cette contrainte, les mesures de spectroscopie fréquentielle ont été réalisées une nouvelle fois en connectant le porte-échantillon Keithley 8009 sur le Alpha-AK de Novocontrol et en

effectuant la connexion par l'interface ZG2 de Novocontrol. Ainsi, entre les mesures de spectroscopie temporelle et fréquentielle, l'échantillon à l'intérieur du porte-échantillon n'a pas été déplacé afin que quelque soit l'incertitude sur la mesure liée à la non-planéité de l'échantillon, celle-ci n'ait aucun impact sur la transposition des données d'un domaine à l'autre. On notera qu'il était impossible de connecter le porte-échantillon ZGS de Novocontrol sur l'électromètre 6517B de Keithley à cause d'un bruit de mesure trop élevé.

3.2.4 Caractérisation et quantification des limites de la mesure

Afin de quantifier les limites de la mesure de spectroscopie temporelle et de la transposition du domaine temporel vers le domaine fréquentiel, les mesures seront effectuées sur un échantillon de LLDPE/nGlaise 95/5 ayant un diamètre ϕ_{D_0} de 63,5 mm et une épaisseur moyenne e égale à $562 \pm 15 \mu\text{m}$ pour une tension continue $U_0 = 800 \text{ V}$. La Figure 3.11 représente les courants de polarisation et de dépolarisation en fonction du temps dans une échelle logarithmique de cette configuration mesurée par spectroscopie temporelle.

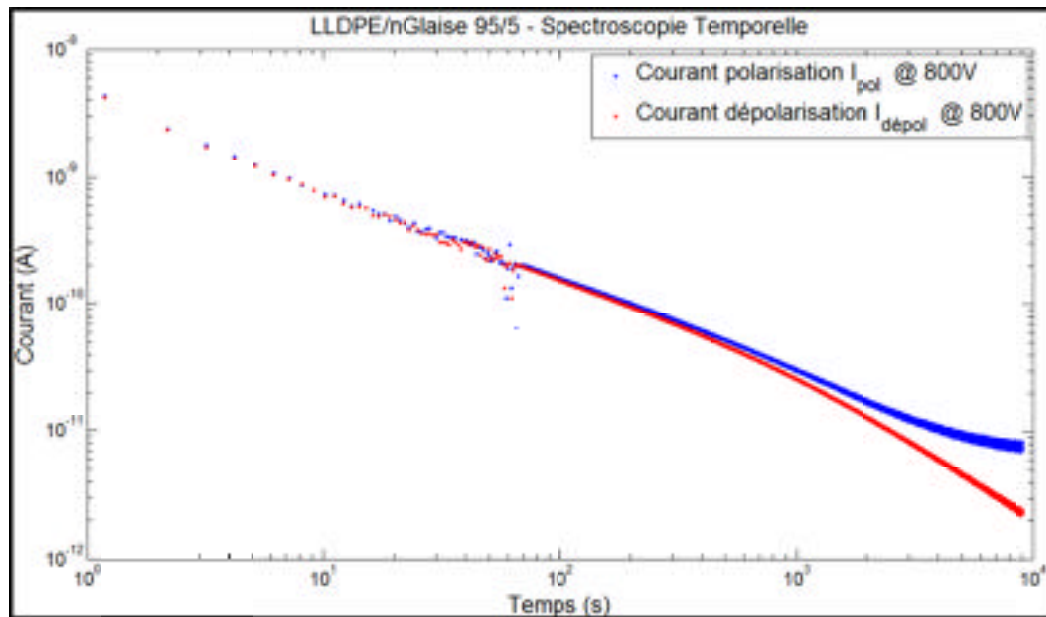


Figure 3.11 Courants de polarisation et de dépolarisation en fonction du temps pour un échantillon de LLDPE/nano-glaises 95/5 et une tension continue de 800V

3.2.4.1 Temps d'acquisition

Le logiciel d'acquisition des points de mesure permet de réaliser une succession de cycle de polarisation-dépolarisation avec un temps de dépolarisation $t_{dépol}$ égal au temps de polarisation t_{pol} et inférieur à 10 000 secondes. Par contre, le logiciel ne permet pas de définir le temps d'acquisition entre deux points de mesures qui est fixé à une valeur de 1 ± 0.05 s. Ces contraintes ont un impact non négligeable sur les mesures.

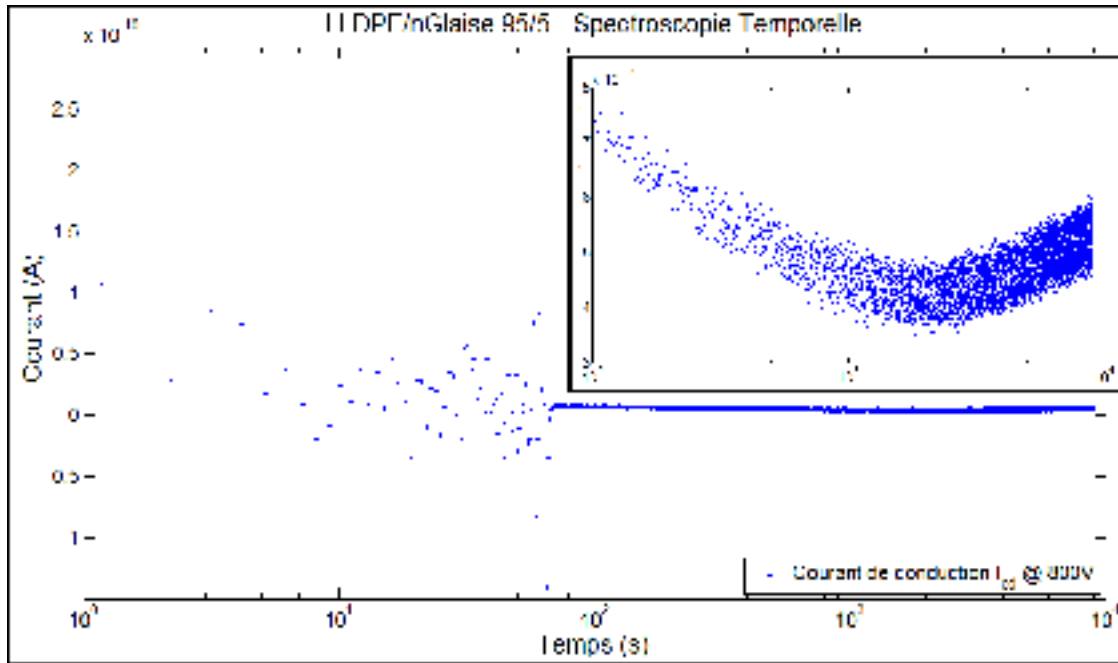


Figure 3.12 Courants de conduction en fonction du temps pour un échantillon de LLDPE/nano-glaises 95/5 et une tension continue de 800V

En effet, l'incertitude sur le temps entre deux mesures impacte directement le calcul de la conductivité σ_{dc} tel que défini à l'équation (3.22). La Figure 3.12 représente le courant de conduction I_{cd} calculé pour chaque temps t , on remarque une grande variation de ce courant pour des temps inférieurs à 100s puis une stabilisation à une valeur quasi constante de 5pA. De plus, on a spécifié que le terme $f(t)$ représentant l'effet mémoire du courant de dépolarisation $i_{dépol}$ de l'équation (3.20) tend vers zéro lorsque le temps de polarisation est suffisamment long. Jonscher (1983, p. 257) spécifie que le temps de polarisation t_{pol} devrait

être une décade plus grand que le temps de dépolarisation $t_{dépôt}$ pour que cette condition soit vraie. L'*inlet* de la Figure 3.12.b est un agrandissement sur la plage temporelle 100s à 10000s du courant de conduction et il nous montre que le courant de conduction décroît légèrement jusqu'à un temps de 1600s avant de croître à nouveau pour des temps plus grands. Ceci nous permet de valider expérimentalement l'influence de négliger l'effet mémoire du matériau diélectrique. Ainsi, afin de minimiser ces incertitudes, la valeur de la conductivité sera calculée et moyennée sur une $\frac{1}{2}$ décade soit pour les temps compris entre 1800 et 9000s.

3.2.4.2 Limites de la transposition du domaine temporel au domaine fréquentiel

En lien avec les limites du temps d'acquisition entre deux mesures fixé à 1s, la transposition des données dans le domaine fréquentiel sera limitée à une valeur maximale de 1 Hz. De plus, la fonction de réponse $f(t)$ et la permittivité complexe χ^* sont généralement représentées dans des échelles logarithmiques en fonction de la fréquence, il aurait été ainsi préférable de choisir un temps entre deux mesures variant logarithmiquement.

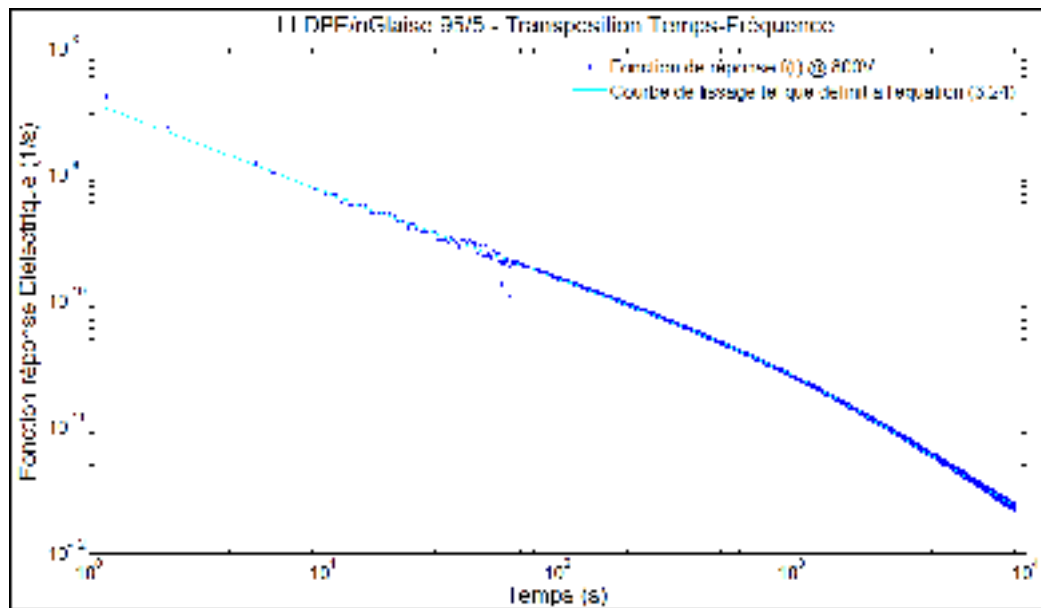


Figure 3.13 Fonction de réponse et sa courbe de lissage tel que défini à l'équation (3.24) en fonction du temps pour un échantillon de LLDPE/nano-glaises 95/5 et une tension continue de 800V

La Figure 3.13 représente la fonction de réponse $f(t)$ de l'échantillon ainsi que la courbe de lissage telle que définit à l'équation (3.24). On remarque que la courbe de lissage (défini pour deux mécanismes et dont les paramètres ont été calculés par un algorithme au sens des moindres carrés) épouse parfaitement la forme de la fonction de réponse en dépit de la dispersion des données. Ceci est une condition nécessaire pour s'assurer que la transposition en fréquence par la transformée de Fourier analytique sera fidèle. La mesure de spectroscopie fréquentielle a été réalisée à 3V sur une plage fréquentielle allant de 100 μ Hz à 3 MHz en utilisant le porte-échantillon 8009 connecté au Novocontrol. La Figure 3.14 représente la permittivité relative réelle et imaginaire en fonction de la fréquence pour les mesures de spectroscopie fréquentielle (SF) et de spectroscopie temporelle (ST) des courants de dépolarisation transposées dans le domaine des fréquences par transformée de Fourier analytique et approximation d'Hamon.

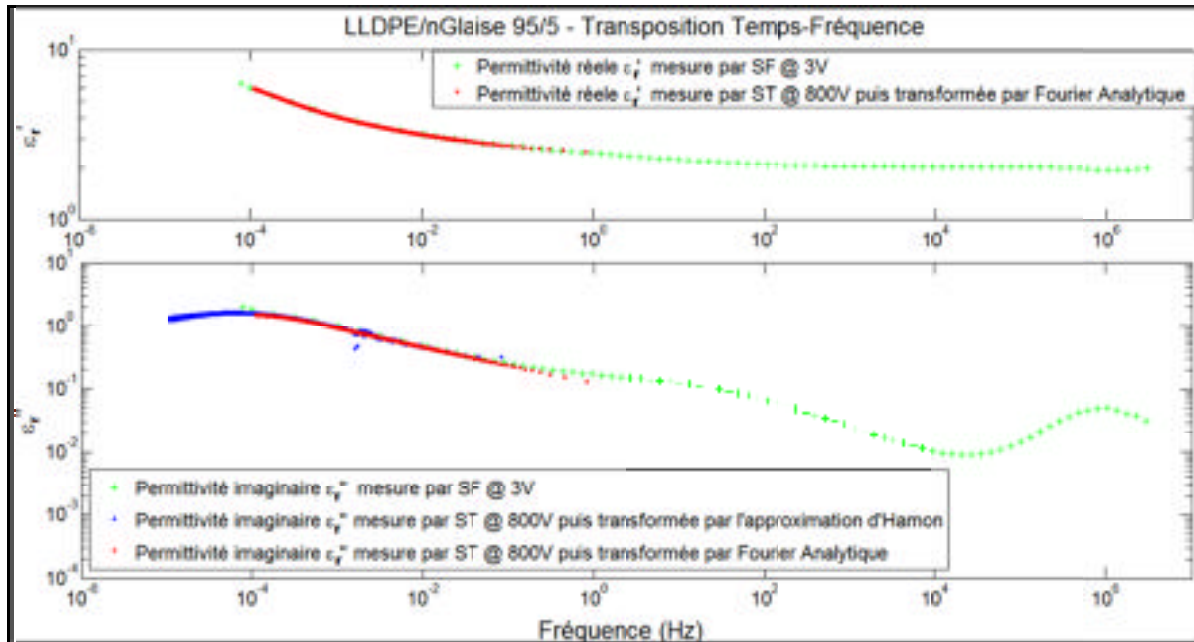


Figure 3.14 Permittivité réelle et imaginaire en fonction de la fréquence pour les mesures de spectroscopie fréquentielle (SF) et de spectroscopie temporelle (ST) transposées dans le domaine des fréquences par transformée de Fourier analytique et approximation d'Hamon

Dans un premier temps, on notera que dans les deux cas, la transposition des données de spectroscopie temporelle dans le domaine des fréquences est en bonne adéquation avec les mesures par spectroscopie fréquentielle même si la tension appliquée dans les deux techniques présente un ratio proche de 250. On pourrait donc supposer la linéarité du matériau pour des tensions comprises entre 3V et 800V. De plus, la transformée de Fourier analytique présente une bonne adéquation tant pour la permittivité réelle que imaginaire. Toutefois, elle présente aussi un décalage pour les fréquences comprises entre 0.1 Hz et 1 Hz. Ceci est en lien avec le temps d'acquisition qui ne permet pas d'acquérir des points inférieurs dans la première seconde d'application de l'échelon de tension. Dans un deuxième temps et pour des fréquences inférieures à 150 μ Hz, tant l'approximation d'Hamon que la transformée de Fourier analytique semble sous-estimer la permittivité imaginaire. Ceci s'explique par le fait que la spectroscopie temporelle a été menée sur les courants de dépolarisation excluant donc la contribution de la conductivité alors que la spectroscopie fréquentielle tient compte de cet effet. On peut confirmer cette explication par la Figure 3.15.

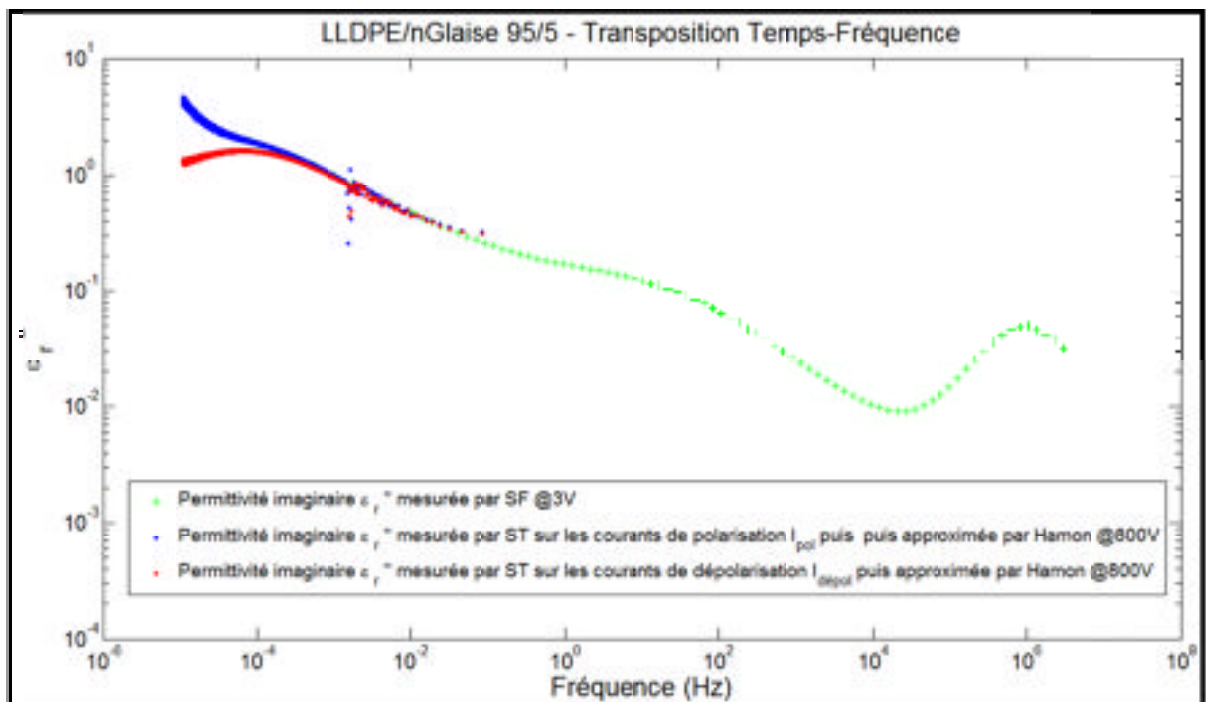


Figure 3.15 Permittivité imaginaire en fonction de la fréquence pour les mesures de spectroscopie fréquentielle (SF) et de spectroscopie temporelle (ST) approximée par Hamon pour les courants de polarisation et de dépolarisation

Cette figure représente la permittivité relative imaginaire ε_r'' en fonction de la fréquence pour les mesures de spectroscopie fréquentielle (SF) et de spectroscopie temporelle (ST) approximée par Hamon pour les courants de polarisation et de dépolarisation. En comparant l'approximation d'Hamon sur les courants de polarisation et de dépolarisation, on peut distinguer la contribution de la conductivité sur la permittivité relative imaginaire mesurée. On peut aussi remarquer que la correspondance entre les mesures de spectroscopie temporelle approximée par Hamon sur les courants de polarisation avec les mesures de spectroscopie fréquentielle est parfaite.

Enfin, on remarque un pic de polarisation sur la permittivité imaginaire centrée sur la fréquence de 1 MHz et s'étalant sur une plage fréquentielle de plusieurs décades et dont la limite basse est de 10 kHz. On notera que ce pic n'est pas lié à la nature du diélectrique, mais est relatif au pic de polarisation de transition vitreuse du caoutchouc dopé au noir de carbone constituant les électrodes du porte-échantillon (Meier et Klüppel, 2008), (Capps et Burns, 1991) et (Meier, Mani et Klüppel, 2007). Les mesures sont donc dénaturées dès l'apparition de ce pic soit pour des fréquences supérieures à 10 kHz.

3.3 Conclusion sur les méthodologies de mesures

Nous l'avons énoncé, aucune technique de mesure n'est parfaite et la spectroscopie diélectrique tant fréquentielle que temporelle n'échappe pas à cette règle. Afin que les mesures présentées soient le plus indépendantes possibles des erreurs et incertitudes énoncées ci-dessus, une méthodologie de mesure précise doit être définie en tenant compte à la fois des avantages de chaque technique de mesure, mais aussi de ces inconvénients. De plus, si la métallisation des surfaces permet de contribuer à diminuer les incertitudes sur la mesure de la valeur absolue de la permittivité, elle entraîne aussi des problèmes de diffusion de l'or dans la matrice polymérique qui dénaturent la réponse diélectrique de l'échantillon. Enfin, la combinaison de mesures dans les domaines des temps et des fréquences qui a été validé expérimentalement permet de quantifier la réponse diélectrique des échantillons sur

une plage fréquentielle de près de 9 décades, mais aussi de vérifier leur linéarité en fonction du champ électrique et de différencier la conductivité des mécanismes de polarisation sur la mesure de la permittivité imaginaire.

CHAPITRE 4

RIGIDITÉ DIÉLECTRIQUE

La fonction première d'un isolant étant de séparer deux conducteurs à des potentiels différents, il résulte qu'un champ électrique est appliqué au diélectrique et qu'il est donc nécessaire de quantifier sa tenue en tension. Dans le contexte de l'émergence des nanodiélectriques où la rigidité diélectrique est mesurée pour de nombreuses combinaisons de matrice polymérique et de nanoparticules, il est nécessaire que le référentiel de la mesure soit le même pour tous. Toutefois, et bien que des standards internationaux s'attardent à définir ce référentiel, la littérature scientifique regorge d'exemples exprimant des résultats contradictoires. Un certain nombre de paramètres influençant la valeur absolue de la mesure sont bien connus. On peut citer parmi ceci le taux de montée de la tension, la fréquence de la tension ainsi que sa nature (continue ou alternative), l'épaisseur de l'échantillon, le milieu environnant la mesure, la température ou la configuration des électrodes (Mason, 1955). Ainsi, la valeur absolue de la rigidité diélectrique n'a pas de sens. Toutefois, pour des nanodiélectriques ayant différentes compositions massiques de nanoparticules la question de l'influence de ces paramètres sur la variation de la rigidité diélectrique entre les échantillons demeure.

4.1 Principe de la mesure

La rigidité diélectrique est une mesure permettant de caractériser la tenue en tension d'un diélectrique. La mesure est normée par le standard D149 de l'American Society for Testing and Materials (2009) et par le standard 60243 de l'International Electrotechnical Commission (1998). Elle consiste à placer un diélectrique entre deux électrodes et d'appliquer une tension alternative haute tension croissante de fréquence fixe entre les électrodes jusqu'à ce que la rupture de l'échantillon se produise. La mesure étant statistique, on répète la même mesure un nombre n de fois dans les mêmes conditions. Il existe plusieurs méthodes pour augmenter la tension, mais la plus commune (correspondant à la méthode A, *Short Time Test* du standard ASTM D149) est de l'augmenter continuellement suivant un taux de montée constant

depuis une tension nulle jusqu'à la rupture du diélectrique. La fréquence de la tension est communément celle du réseau ($f = 60\text{Hz}$). Une des configurations les plus communes consiste en deux électrodes hémisphériques de diamètre 12.7 mm immergées dans un liquide diélectrique afin de limiter les décharges partielles aux alentours des électrodes tel que représenté sur la Figure 4.1.

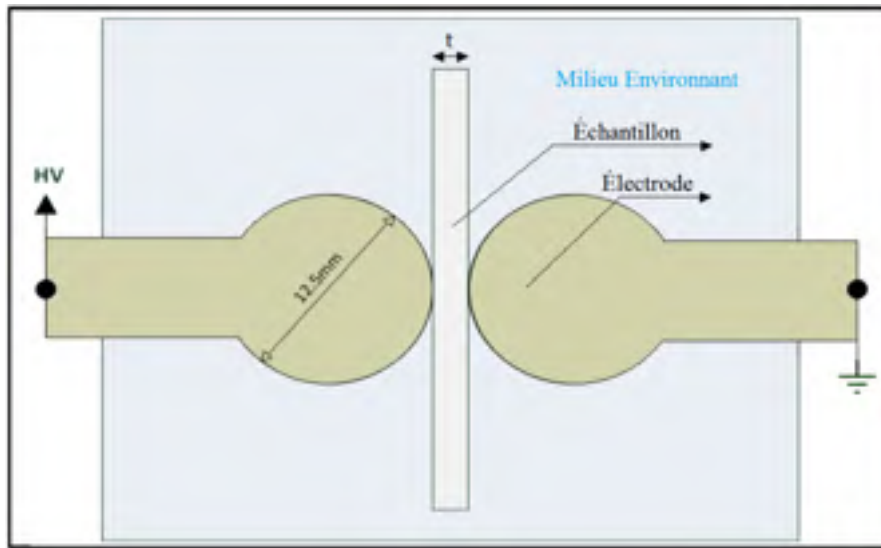


Figure 4.1 Configuration d'une mesure de rigidité diélectrique

Les données recueillies sont traitées statistiquement selon une loi de Weibull à deux paramètres tel que défini par le standard 930 de l'Institution of Electrical and Electronics Engineers (2005). Cette loi est relative à la théorie du « maillon faible » qui sera le premier à céder sous une sollicitation conduisant à la rupture de l'échantillon et donc à la fin de la mesure. La loi de Weibull à deux paramètres est définie tel que la fonction cumulative de répartition de la rigidité diélectrique E est la forme suivante

$$P(E) = 1 - e^{-\left(\frac{E}{\alpha}\right)^\beta} \quad (4.1)$$

avec α le facteur d'échelle qui représente la rigidité diélectrique pour $P(\alpha) = 0.632$ et β le facteur de forme relié à la dispersion des données.

Ainsi, pour chaque point de rupture, le champ électrique de claquage E_c est calculé en fonction de la tension de claquage mesurée V_c et de l'épaisseur de l'échantillon au point de claquage e_c tel que

$$E_c = \frac{V_c}{e_c} \quad (4.2)$$

Ensuite, pour chaque point de rupture, les n valeurs du champ électrique de claquage E_i sont triées dans un ordre ascendant et associées avec un indice i tel que $i \in \llbracket 1, n \rrbracket$. Ainsi, la probabilité cumulative de rupture $P(i, n)$ associée avec la valeur E_i est approximée par

$$P(i, n) \cong \frac{i - 0.44}{n + 0.25} \quad (4.3)$$

On notera que si le nombre de données total n est inférieur à 20, il est nécessaire d'assigner un poids à chaque point conformément à la méthode de White (White, 1969). Enfin, les valeurs du facteur d'échelle α et du facteur de forme β ainsi que les intervalles de confiance à 90% sont estimées à l'aide d'une technique numérique calculant la fonction de vraisemblance de chaque paramètre. On notera que le facteur d'échelle α est en lien avec la rigidité diélectrique du diélectrique et que le facteur de forme β diminue quand la dispersion de la mesure augmente. Théoriquement, un diélectrique ayant une bonne tenue en tension et une bonne homogénéité aura donc respectivement un facteur d'échelle et un facteur de forme élevés.

4.2 Appareillage et caractéristique de la mesure

Les mesures de rigidité diélectrique ont été menées au sein d'un testeur d'huile DTA 100 de BAUR Prüf- und Messtechnik GmbH (2010) permettant d'appliquer une tension alternative haute tension. La tension appliquée a une valeur efficace maximale égale à 50 kV à un taux de montée constant inférieur à 5kV/s. La cellule de test permet l'immersion des électrodes

hémisphériques de diamètre 12.7mm et de l'échantillon dans un liquide diélectrique à température et pression ambiantes ($\sim 23^{\circ}\text{C}$ et $\sim 1\text{ atm}$). L'échantillon consiste en plusieurs plaques de dimension 50 x 50 mm. Entre chaque mesure, l'échantillon est déplacé vis-à-vis des électrodes afin que les points de rupture soient espacés d'au moins 15mm les uns des autres afin de s'assurer que la rigidité diélectrique mesurée à un point de rupture est indépendante des mesures précédentes. En effet, la mesure de rigidité diélectrique va altérer le diélectrique dans une zone proche du point de rupture.

En parallèle des mesures de rigidité diélectrique mentionnées ci-dessus, on peut mesurer les décharges partielles pré-rupture afin de quantifier les mécanismes de dégradation pré-rupture. Pour mesurer ceci, on connecte un transformateur de courant (Pearson Electronics Inc., 2004) mesurant le courant circulant dans le testeur d'huile à un système de détection de décharges partielles numériques (Power Diagnostix Systems GmbH, 2012).

4.2.1 Contrôle de l'épaisseur des échantillons

L'épaisseur des échantillons est un paramètre d'incertitude important lors d'une mesure de rigidité diélectrique. En effet, le caractère statistique de la mesure impose de refaire l'expérience dans les mêmes conditions un nombre n de fois. Or, la non-uniformité de l'épaisseur des échantillons au sein d'une plaque et entre les plaques peut fausser les résultats. L'objectif étant d'évaluer la variation relative de la rigidité diélectrique pour des nanodiélectriques de différentes compositions massiques, il est donc nécessaire de s'assurer que la variation de l'épaisseur entre les différents points de rupture est minimale. En effet, la rigidité diélectrique diminue quand l'épaisseur de l'échantillon augmente et cette relation est généralement sous la forme d'une loi de puissance car les phénomènes coopératifs de rupture sont par nature intrinsèquement non-linéaires (Nelson, 1983), (Cygan et Laghari, 1987), (Helgee et Bjellheim, 1991) et (Shao et al., 1989).

4.3 Influence du milieu environnant et de l'épaisseur sur la variation relative de la rigidité diélectrique de nanodiélectriques

Le milieu environnant dans lequel la mesure de rigidité diélectrique prend place est susceptible d'influencer la valeur absolue de la mesure (Mason, 1955). Cependant, et toujours avec l'objectif d'évaluer la variation relative de la rigidité diélectrique pour des nanodiélectriques de différentes compositions massiques, il convient de s'assurer que le milieu environnant n'influence pas cette variation. À notre connaissance, la littérature scientifique est absente sur ce sujet et nous proposons donc une étude afin de le caractériser.

4.3.1 Définition de l'étude

L'expérience consiste à mesurer la variation de la rigidité diélectrique pour des nanodiélectriques LLDPE/nano-glaises de trois compositions massiques en nanoparticules et ceci en immergeant les échantillons dans trois liquides diélectriques différents. Les échantillons testés sont constitués d'un échantillon de polymère brut, et de nanodiélectriques de composition massique de 1 % et 3 % en nanoparticules tels que définis dans le Tableau 4.1. Pour chaque composition, deux plaques d'épaisseurs différentes (P1 et P2) ont été pressées. On notera qu'afin de minimiser l'incertitude sur l'épaisseur des échantillons au point de rupture, ceux-ci sont sélectionnés à priori.

Tableau 4.1 Identification des échantillons

Échantillons	Composition massique	Épaisseur des échantillons (µm)	
		Valeur moyenne	Écart type
LLDPE 0%	100%wt LLDPE	(P1) 595 (P2) 530	(P1) 10.6 (P2) 20.9
LLDPE 1%	99%wt LLDPE + 1%wt O-MMT	(P1') 591 (P2') 531	(P1') 30.2 (P2') 15.2
LLDPE 3%	97%wt LLDPE + 3%wt O-MMT	(P1'') 585 (P2'') 531	(P1'') 18.9 (P2'') 16.1

Les trois liquides diélectriques utilisés comme milieu environnant sont une huile isolante minérale de type I VoltEsso 35 (Exxon Corporation Pétrolière Impériale, 2007), une huile isolante minérale inhibée iso-paraffine de type II Luminol TR-i (Petro-Canada, 2009) et un fluide diélectrique basé sur un ester synthétique MIDEL 7131 (Midel, 2010). Leurs caractéristiques diélectriques sont compilées dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 Caractéristiques diélectriques des milieux environnants

Milieu environnant	Tension de rupture	Permittivité relative à 20°C et 60Hz
Voltesso 35	53 kV (ASTM D877) 50 kV (ASTM D1816 2mm)	2.2
Luminol TR-i	93 kV (IEC 60156) 55 kV (ASTM D877)	Non disponible.
Midel 7131	> 75kV (IEC 60156)	3.2

Pour chaque milieu environnant susmentionné, la rigidité diélectrique pour chaque composition massique a été mesurée pour les échantillons des plaques P2, P2' et P2'' d'épaisseur moyenne de 530µm. De plus, afin de vérifier la variation de la rigidité diélectrique avec l'épaisseur, la rigidité diélectrique a été mesurée pour les échantillons des plaques P1, P1' et P1'' d'épaisseur moyenne 590µm avec l'huile minérale VoltEsso pour milieu environnant. Ces combinaisons sont compilées synthétiquement dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 Configuration échantillons/milieu environnant testée

Échantillons	Plaques	Milieu environnant	Nom de la combinaison
LLDPE 0% LLDPE 1% LLDPE 3%	P1 P1' P1''	Voltesso	LLDPE 0% P1 - VEsso LLDPE 1% P1 - VEsso LLDPE 3% P1 - VEsso
LLDPE 0% LLDPE 1% LLDPE 3%	P2 P2' P2''	Voltesso	LLDPE 0% P2 - VEsso LLDPE 1% P2 - VEsso LLDPE 3% P2 - VEsso
LLDPE 0% LLDPE 1% LLDPE 3%	P2 P2' P2''	Luminol TR-i	LLDPE 0% P2 - LumTri LLDPE 1% P2 - LumTri LLDPE 3% P2 - LumTri
LLDPE 0%	P2	Midel	LLDPE 0% P2 - Midel

Pour chaque combinaison, les mesures ont été répétées $n = 15$ fois et la méthode de White a été utilisée afin d'évaluer les paramètres d'échelle α et de forme β . En accord avec le standard D149-09, la fréquence a été celle du réseau (soit 60 Hz) et le taux de montée en tension a été fixé à 2kV/s pour obtenir un temps de claquage compris entre 10 et 20s selon la méthode A « Short Time Test ». Le liquide diélectrique a été renouvelé entre chaque combinaison afin que la dégradation du milieu n'influence pas la mesure d'une combinaison à l'autre.

4.3.2 Résultats expérimentaux

Pour chaque combinaison, les estimations des paramètres d'échelle et de forme ainsi que la variation du paramètre de forme par rapport au polymère brut ont été compilées dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4 Estimation des paramètres Weibull pour chaque combinaison

Combinaison testée	Facteur d'échelle α (kV/mm)	Facteur de forme β	Variation de α par rapport au polymère brut
LLDPE 0% P1 - VEsso	60.7	25.5	-
LLDPE 1% P1 - VEsso	65.8	14.6	+8.4 %
LLDPE 3% P1 - VEsso	69.6	19.7	+14.7 %
LLDPE 0% P2 - VEsso	72.9	18.8	-
LLDPE 1% P2 - VEsso	72.3	19.6	-0.8 %
LLDPE 3% P2 - VEsso	72.1	19.3	-1 %
LLDPE 0% P2 - LumTri	74.6	24.4	-
LLDPE 1% P2 - LumTri	78.6	14.2	+4.8 %
LLDPE 3% P2 - LumTri	79.2	18.3	+6.1 %
LLDPE 0% P2 - Midel	NA	NA	-

On notera l'absence de valeur pour la combinaison « LLDPE 0% P2 – MIDEL » car seulement deux points ont pu être mesurés (le 1^{er} et le 4^{ème}). Tous les autres résultats de rupture ont échoués dû à un contournement électrique dans le liquide diélectrique et ceci même quand le point de mesure était situé au centre de la plaque de 50 x 50mm.

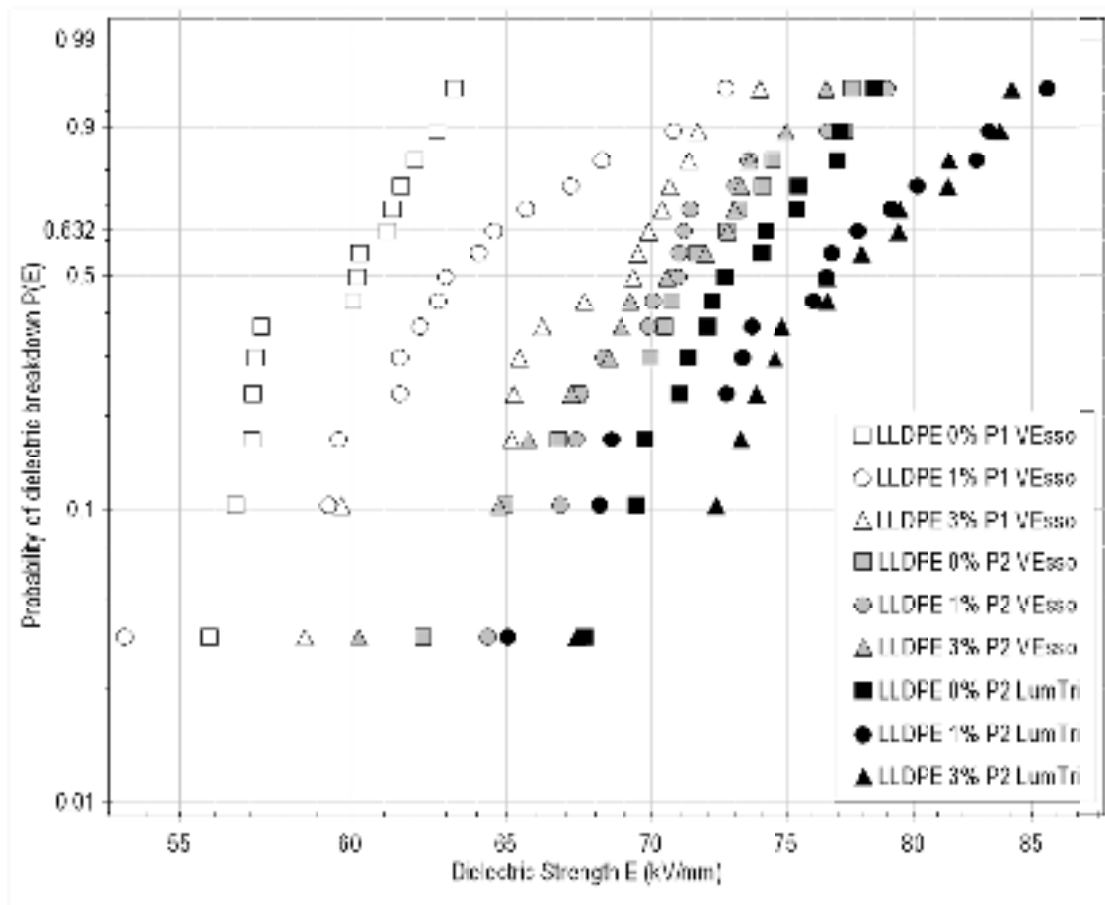


Figure 4.2 Probabilité cumulative de rupture diélectrique $P(E)$ en fonction du champ électrique E représentée sur diagramme de probabilité Weibull

La Figure 4.2 représente les données expérimentales dans un diagramme de probabilité Weibull. Les symboles blanc, gris et noir correspondent respectivement aux combinaisons VoltEso P1, VoltEso P2 et Luminol Tri P2 et les formes carrées, rondes et triangles correspondent respectivement au polymère brut (soit 0% O-MMT), au 1% O-MMT et au 3% O-MMT. Ainsi, autant en observant la Figure 4.2 que le Tableau 4.4, on note que les valeurs absolues du facteur de forme β sont sensiblement les mêmes confirmant ainsi la faible dispersion des mesures de rigidité diélectriques pour chaque combinaison. Toutefois, les valeurs absolues du facteur d'échelle α sont significativement différentes les unes des autres. De plus, on observe également une variation différente de la rigidité diélectrique selon le milieu environnant. Ainsi, l'addition de 1 % et 3 % de nano-glaises pour la combinaison

VoltEso P1 mène à une augmentation significative du facteur d'échelle α tandis que la combinaison VoltEso P2 mène à une diminution non significative de ce même facteur. On rappelle ici que la seule différence entre la plaque P1 et la plaque P2 est l'épaisseur liée à l'étape de mise en forme et que les granules de nanodiélectriques sont issues du même lot d'extrusion. Pour la combinaison Luminol TR-i P2, l'addition de nano-glaises dans la matrice de LLDPE mène aussi à une augmentation significative du facteur d'échelle, α mais cette variation est toutefois plus faible que pour le cas VoltEso P1. Ces résultats expriment nettement que tant l'épaisseur des échantillons que le milieu environnant ont une influence non-négligeable sur la variation de la rigidité diélectrique de ces nanodiélectriques.

En parallèle de la mesure de rigidité diélectrique, les décharges partielles pré-rupture ont été analysées pour chaque combinaison avec le polymère brut. Un exemple de l'activité de décharges partielles pré-rupture pour la combinaison LLDPE 0% Luminol Tri P2 est présenté à la Figure 4.3. L'amplitude (en nC) et le nombre de décharges sont représentés respectivement dans la Figure 4.3.a et Figure 4.3.b en fonction de la tension appliquée. Le code de couleur pour chaque amplitude des décharges dans la Figure 4.3.a indique le nombre de décharges partielles pendant une fenêtre temporelle de 100ms correspondant à une augmentation linéaire de la tension de 200V.

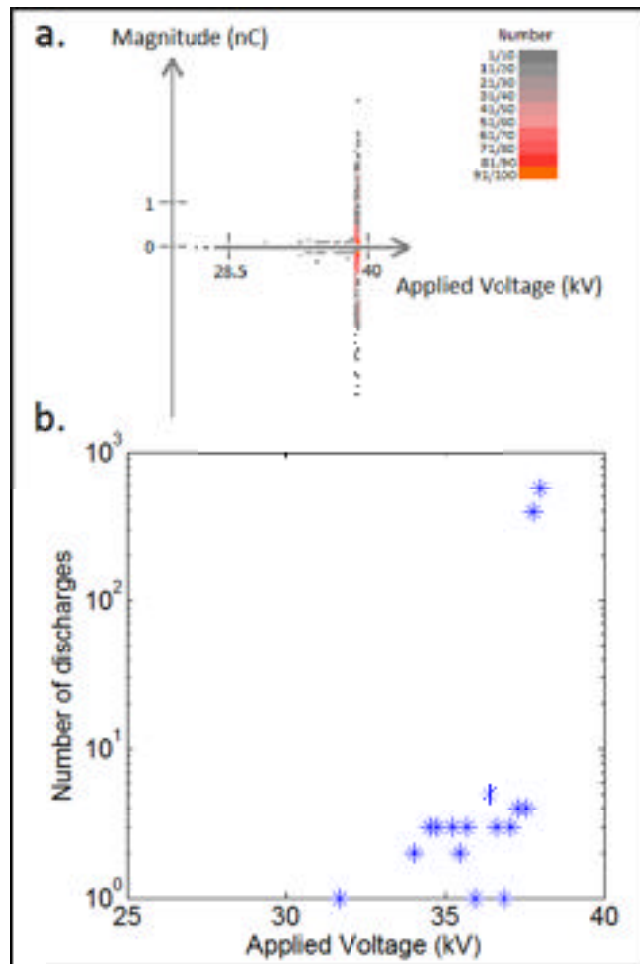


Figure 4.3 Décharges partielles en fonction de la tension appliquée

- a. Amplitude de la décharge (en nC) et code couleur correspondant au nombre de décharges
- b. Nombre de décharges dans un repère logarithmique

Le Tableau 4.5 compile la tension moyenne d'apparition des décharges partielles et le nombre total de décharges de l'apparition des décharges partielles jusqu'à la rupture de l'échantillon pour chaque milieu environnant. On constate que la tension d'apparition des décharges et le nombre total de décharges sont inférieures lorsque le milieu environnant est la Luminol TR-i comparé à la VoltEsso qui sont elles-mêmes inférieures comparé à la MIDEI. Toutefois, l'amplitude des décharges est similaire quelque soit le milieu environnant et la variation de l'amplitude des décharges est plus importante entre deux mesures effectuées dans un même milieu environnant qu'entre différents milieux.

Tableau 4.5 Tension d'apparition des décharges partielles et nombre total de décharges de leur apparition jusqu'à la rupture

Combinaison	Tension d'apparition des décharges partielles (kV)		Nombre total de décharges	
	Valeur moyenne	Écart type	Valeur moyenne	Écart type
LLDPE 0% P2 VEso	34.4	1.9	1913	545
LLDPE 0% P2 LumTri	33.1	2.7	1221	514
LLDPE 0% P2 MIDEL	37.2	3.2	2269	558

4.3.3 Modélisation et discussion

Afin d'expliquer ces résultats concernant l'influence de l'épaisseur et du milieu diélectrique sur la variation de la rigidité diélectrique, trois modèles ont été réalisés en utilisant une modélisation électrostatique 2D par éléments finis. La permittivité relative du diélectrique a été fixée à la valeur du polyéthylène linéaire basse densité soit 2.3 et la différence de potentiel entre les électrodes à 30kV. La Figure 4.4 incluant un inlet représentant la configuration de la modélisation représente le résultat de la modélisation dans la zone zoomée pour les trois modèles.

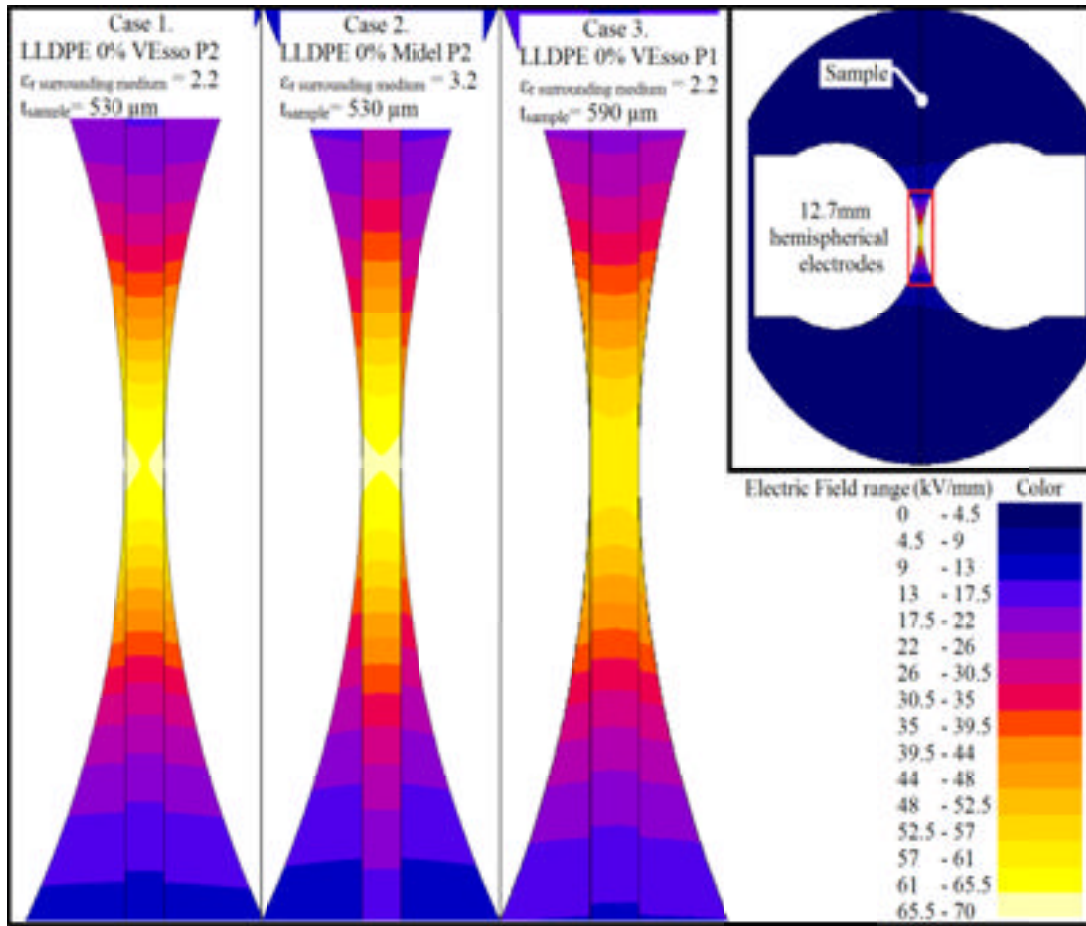


Figure 4.4 Modélisation de la distribution du champ électrique. L'inlet représente la configuration de la modélisation et la figure représente trois cas agrandis correspondant à la zone encadrée de rouge au centre des électrodes

Cas 1 : $\epsilon_r = 2.2$ et $e_{ech} = 530 \mu m$

Cas 2 : $\epsilon_r = 3.2$ et $e_{ech} = 530 \mu m$

Cas 3 : $\epsilon_r = 2.2$ et $e_{ech} = 590 \mu m$

Le premier modèle correspond à la combinaison LLDPE 0% VEsso – P2 et peut être vu comme le cas référence. Il montre que lors d'une mesure de rigidité diélectrique dans ce milieu, le champ électrique dans l'huile à proximité de l'axe central est suffisant pour initier une activité de décharges partielles avant que le champ électrique au sein du diélectrique n'atteigne la valeur du champ de rupture (Kohtoh et al., 2010). Ces mesures dépendent à la fois de la permittivité de l'échantillon et de celle du milieu environnant ; et elles sont en accord avec l'inégalité de Whitehead pour minimiser les décharges partielles (Whitehead,

1951) et (American Society for Testing and Materials, 2009), inégalité qui est définie telle que

$$E_m \varepsilon'_m \sqrt{D_m^2 - 1} \geq E_{éch} \varepsilon'_{éch} \sqrt{D_{éch}^2 - 1} \quad (4.4)$$

avec E la rigidité diélectrique, ε' la permittivité réelle et D le facteur de dissipation et les indices m et $éch$ correspondant respectivement au milieu environnant et à l'échantillon. La présence des décharges partielles observées expérimentalement est donc en accord avec la théorie.

Le deuxième modèle correspond à la combinaison LLDPE 0% Midel P2 avec la permittivité relative du milieu égale à 3.2 au lieu de 2.2 précédemment. Conséquemment, le champ électrique est plus important à l'intérieur du matériel solide et plus faible dans le liquide diélectrique au voisinage de l'interface électrode-diélectrique. Ceci explique en partie la plus grande tension d'apparition des décharges partielles pour le liquide Midel comparée aux huiles VoltEsso et Luminol TR-i mais il n'explique pas le contournement électrique systématique après le premier point de claquage. Cependant, le nombre total de décharges montre que le liquide Midel et le diélectrique sont soumis à une intense activité de décharges pendant une mesure diélectrique, et on peut ainsi supposer que la dégradation chimique du diélectrique rend le milieu inadéquat pour une mesure subséquente (Mason, 1978). De plus, les gaz dissous et les contaminants dans l'huile peuvent aussi jouer un rôle similaire (Borsi, Durnke et Gockenbach, 1999) et (Khan et al., 2008). Enfin, la relative plus grande viscosité du milieu empêche certainement la diffusion des contaminants conduisant à leur concentration dans la zone centrale. Cette dégradation de l'huile accentuera donc le contournement électrique quand la mesure sera répétée rendant donc celle-ci impossible.

Le troisième modèle correspond à la combinaison LLDPE 0% VoltEsso P1 et représente l'effet de l'épaisseur sur le champ électrique dans le milieu environnant et dans le diélectrique. On note par ce modèle et en lien avec la loi de Gauss que pour la même tension

appliquée, le champ électrique diminue quand l'épaisseur augmente. De plus, il est bien connu que lorsque l'épaisseur de l'échantillon augmente, la rigidité diélectrique de celui-ci diminue (Kim et Shi, 2001). Ainsi, la probabilité de rupture de l'échantillon avant l'apparition des décharges partielles est plus grande pour des échantillons épais. Or, l'activité de décharges partielles conduit à la génération de gaz (Borsi et Schroder, 1994) menant à la formation de bulles et de microcavités (expérimentalement observées) (Lewis, 2003) qui vont modifier la répartition du champ électrique et fausser le calcul de la rigidité diélectrique. De plus, les décharges partielles agissent comme des extensions conductrices des électrodes (Mason, 1991) accentuant elles-aussi la modification de la répartition du champ électrique. Ces phénomènes expliquent en partie la différence de variation du facteur d'échelle α pour les combinaisons Voltesso P1 et Voltesso P2.

La différence de résultats pour les huiles Voltesso et Luminol TR-i peut être expliquée par la composition différentes de celles-ci qui peuvent modifier la tension d'apparition, le nombre et l'énergie des décharges partielles (Mason, 1991). Le plus faible nombre de décharges partielles pour l'huile Luminol TR-i influence certainement moins la rupture diélectrique des échantillons par décharges surfaciques et permet donc au mécanisme de rupture par décharges internes de pleinement prendre place au sein du diélectrique jusqu'à sa rupture.

Pour conclure, la différence de variation du facteur d'échelle α pour différents milieux environnants peut être expliquée d'un côté par la modification de la répartition du champ électrique au sein du diélectrique par les gaz générés et les décharges partielles et de l'autre côté par la dégradation à la fois du diélectrique et du milieu environnant proche de la zone de rupture. Il est donc nécessaire de choisir le milieu environnant qui aura l'influence la plus faible sur la mesure de la rigidité diélectrique du diélectrique. Dans cette étude, le choix de la Luminol TR-i comme milieu environnant et/ou le choix d'un échantillon plus épais semble être les choix les plus appropriés pour accéder à l'amélioration intrinsèque de la rigidité diélectrique du polyéthylène par l'ajout d'une faible quantité de nano-glaises car ces choix permettent de diminuer l'influence des décharges surfaciques sur la rupture.

4.4 Conclusion sur la méthodologie de mesure

Le standard ASTM D149 (American Society for Testing and Materials, 2009) déclare que le milieu environnant et l'épaisseur influencent la valeur absolue de la rigidité diélectrique et qu'il est donc encouragé d'effectuer des mesures comparatives. Même si cette suggestion est hautement recommandée, elle n'est pas suffisante. L'étude précédente montre qu'à la fois les propriétés du milieu environnant et l'épaisseur des échantillons peuvent mener à des variations relatives différentes de la rigidité diélectrique qui seront donc interprétées différemment. Pour évaluer précisément l'amélioration de la rigidité diélectrique d'une matrice polymérique par l'addition de nanoparticules, les chercheurs doivent être confiants dans leurs résultats et être capables de les comparer avec ceux de la communauté scientifique. Il devient donc nécessaire à la fois de comprendre l'influence des propriétés des milieux environnants sur la mesure mais surtout de comprendre les mécanismes menant à la rupture des échantillons. En effet, selon Mason (1991), lorsque l'on effectue une mesure de rigidité diélectrique de courte durée, la principale cause de rupture est liée aux décharges surfaciques. Il convient donc de se poser la question si la mesure que nous effectuons est relative à l'amélioration de la rigidité diélectrique « intrinsèque » des nanodiélectriques ou seulement à l'amélioration de leur résistance aux décharges partielles.

Il reste que la mesure de la rigidité diélectrique type A « Short-time » est largement utilisée par la communauté scientifique pour évaluer la capacité d'un diélectrique à maintenir les charges électriques entre deux potentiels différents pendant un temps limité. Pour minimiser l'influence des décharges surfaciques sur la mesure de la rupture diélectrique, il est aussi possible de réaliser des mesures d'endurance diélectrique (tension constante et mesure du temps de claquage). Le problème est que ces dernières sont largement dépendantes des défauts de fabrication des isolants (Mason, 1991) et ne permettent donc pas de quantifier facilement l'amélioration de la rigidité diélectrique apportée par les nanodiélectriques (Nelson, 2010, pp. 16-18). Il reste que le mécanisme de rupture diélectrique le plus courant dans les isolants industriels est celui par décharges partielles tant surfaciques qu'internes. Il semble donc possible en combinant à la fois les mesures de décharges partielles (Tourelle,

2009) et de rigidité diélectrique de quantifier l'amélioration de la rigidité diélectrique des nanodiélectriques aux mécanismes de rupture par décharges partielles. Un effort de normalisation des mesures et d'analyse combinée des résultats semble toutefois nécessaire avant de parvenir à ce but.

CHAPITRE 5

RÉPONSE DIÉLECTRIQUE ET CONDUCTIVITÉ DES NANODIÉLECTRIQUES LLDPE/NANO-GLAISES

L'ajout de nanoparticules dans une matrice polymérique modifie les propriétés diélectriques du nanodiélectrique par rapport au polymère brut et le rôle de l'interface semble de première importance (Fothergill, 2007). La spectroscopie diélectrique, et bien que comportant un certain nombre de limites (CHAPITRE 3), permet d'accéder à ces propriétés. Dans la suite, l'effet de l'ajout de nano-glaises dans une matrice de polyéthylène linéaire basse densité sur la modification de la réponse diélectrique sera quantifié en lien avec le rôle de l'interface et le grand rapport de forme de ces nanoparticules.

5.1 Méthodologie expérimentale

La mesure de la réponse diélectrique des nanodiélectriques telle qu'appliquée ici consiste en une mesure conjointe de la carte de relaxation et de la fonction de réponse temporelle. La première permettant de modéliser l'influence des nanoparticules à différentes températures sur les propriétés diélectriques des nanocomposites et la seconde permettant de vérifier la linéarité de la réponse en fonction du champ électrique ainsi que l'influence du post-traitement.

5.1.1 Carte de relaxation

Ainsi, la carte de relaxation de chaque nanodiélectrique de LLDPE/nano-glaises consiste en une mesure de spectroscopie fréquentielle à différentes températures. Elle est réalisée sous atmosphère inerte (azote) au sein de la cellule active ZGS connectée au Alpha-A de Novocontrol après calibration et avec compensation de l'effet de bord selon l'équation (3.12). Chaque échantillon est défini dans le Tableau 5.1 et a un état de surface le plus plat et le plus uniforme possible. Aucun échantillon n'aura de métallisation par pulvérisation

cathodique et tous seront nettoyés dans un bain ultrasonique d’isopropanol pendant 15 min avant mesure. La tension appliquée est une tension alternative de valeur efficace 3V sur une plage fréquentielle allant de 10mHz à 1 MHz. Pour chaque fréquence, la valeur considérée est la moyenne de 20 mesures. Le cycle thermique est défini tel que : [23, 0, 20, 40, 60, 23] °C. Afin d’être le plus indépendant possible des différentes épaisseurs et finis de surface des échantillons, le traitement des résultats des mesures sera effectué de manière comparative.

Tableau 5.1 Identification des échantillons de spectroscopie fréquentielle

Échantillons	Composition	Épaisseur des échantillons	Diamètre des échantillons
LLDPE 0% - SF	100%wt LLDPE	$604 \pm 10 \mu\text{m}$	$40.0 \pm 0.1 \text{ mm}$
LLDPE 1% - SF	99%wt LLDPE + 1%wt O-MMT	$626 \pm 15 \mu\text{m}$	$40.0 \pm 0.1 \text{ mm}$
LLDPE 3% - SF	97%wt LLDPE + 3%wt O-MMT	$608 \pm 15 \mu\text{m}$	$40.0 \pm 0.1 \text{ mm}$
LLDPE 5% - SF	95%wt LLDPE + 5%wt O-MMT	$545 \pm 10 \mu\text{m}$	$40.0 \pm 0.1 \text{ mm}$

5.1.2 Fonction de réponse temporelle transposée dans le domaine des fréquences

La mesure de la fonction de réponse consiste en une mesure de spectroscopie temporelle à différentes tensions et de la concordance des données ramenées dans le domaine fréquentiel avec une mesure de spectroscopie fréquentielle. La mesure de spectroscopie temporelle est réalisée au sein du porte-échantillon 8009 connecté au 6517B de Keithley à température et pression ambiantes ($\sim 23^\circ\text{C}$ et $\sim 1 \text{ atm}$). Chaque échantillon est défini dans le Tableau 5.2 , a un état de surface le plus plat et le plus uniforme possible et sera nettoyé dans un bain ultrasonique d’isopropanol pendant 15 min avant mesure. La tension appliquée est un échelon de tension continu pendant un temps de polarisation de 9000s suivi d’un court-circuit (0V) pendant un temps de dépolarisation de 9000s. Cette séquence est répétée 3 fois et seuls les résultats de la deuxième séquence sont traités. La première séquence permet d’effacer l’historique du diélectrique et la troisième séquence est une séquence témoin permettant de vérifier la reproductibilité de la mesure. La mesure est réitérée pour plusieurs niveaux de tensions de polarisation tels que [400, 600, 800, 1000] V. La transposition des données du domaine temporel au domaine fréquentiel est réalisée par l’approximation d’Hamon sur les

courants de polarisation et de dépolarisation. La mesure de spectroscopie fréquentielle est réalisée au sein du porte-échantillon 8009 connecté au Alpha-A de Novocontrol après calibration et à température et pression ambiante ($\sim 23^\circ\text{C}$ et ~ 1 atm). La tension appliquée est une tension alternative de valeur efficace 3V sur une plage fréquentielle allant de 10mHz à 10 kHz. Pour chaque fréquence, la valeur considérée est la moyenne de 20 mesures.

Tableau 5.2 Identification des échantillons de spectroscopie temporelle

Échantillons	Composition	Épaisseur des échantillons	Diamètre des échantillons
LLDPE 0% - ST	100%wt LLDPE	$590 \pm 10 \mu\text{m}$	$63.5 \pm 0.1 \text{ mm}$
LLDPE 1% - ST	99%wt LLDPE + 1%wt O-MMT	$595 \pm 10 \mu\text{m}$	$63.5 \pm 0.1 \text{ mm}$
LLDPE 3% - ST	97%wt LLDPE + 3%wt O-MMT	$605 \pm 15 \mu\text{m}$	$63.5 \pm 0.1 \text{ mm}$
LLDPE 5% - ST	95%wt LLDPE + 5%wt O-MMT	$562 \pm 10 \mu\text{m}$	$63.5 \pm 0.1 \text{ mm}$

Enfin, on notera que l'échantillon LLDPE 5% - ST sera mesuré avant et après un post-traitement. Le post-traitement consistant en une mise au four à 60°C pendant 7 jours et sous atmosphère inerte. Après, le post-traitement, cet échantillon sera référencé tel que LLDPE 5% PT.

5.1.3 Conductivité

La mesure de la conductivité des nanodiélectriques telle qu'appliquée ici consiste en une mesure du courant de conduction I_{cd} pour différents niveaux de tensions. Cette mesure étant en lien avec la spectroscopie temporelle, les paramètres de mesure sont ceux énoncés aux chapitres 5.1. La conductivité est calculée en moyennant les valeurs du courant de conduction pour des temps où la prédominance du courant de conduction I_{cd} est évidente soit entre 1800 et 9000s. Le calcul est tel que

$$\sigma = \frac{\varepsilon_0}{C_0 U} \times \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_{pol}(t_i) - I_{dépol}(t_i) \quad (5.1)$$

5.2 Résultats expérimentaux et discussion

5.2.1 Carte de relaxation

La Figure 5.1 représente les permittivités relatives réelles ε_r' et imaginaire ε_r'' en fonction de la fréquence pour un échantillon référence de LLDPE pur et à différentes températures.

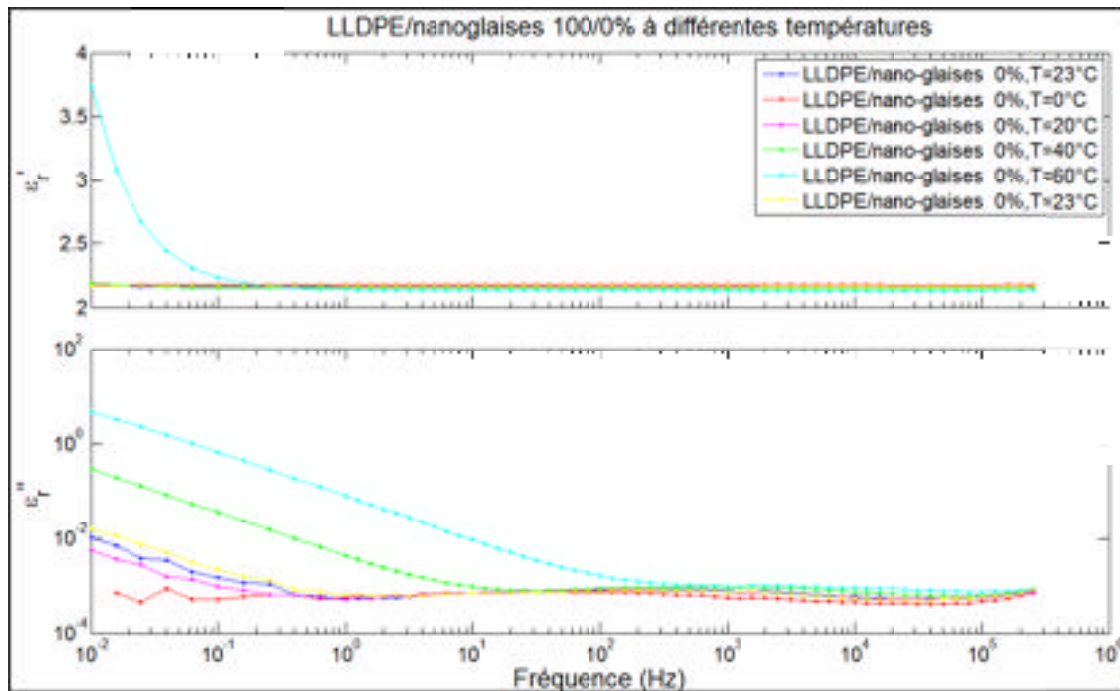


Figure 5.1 Permittivités relative réelle ε_r' et imaginaire ε_r'' en fonction de la fréquence pour un échantillon référence de LLDPE pur et à différentes températures

Premièrement, on peut noter que les permittivités réelle et imaginaire sont quasiment constante et égale respectivement à 2.16 et $5 \cdot 10^{-4}$ sur une grande plage fréquentielle. Ceci correspond à la littérature scientifique qui pointe la réponse diélectrique plate du polyéthylène (Jonscher, 1983). On remarque toutefois un pic très large et très faible dont la fréquence centrale est de l'ordre de 10^3 Hz et augmente avec la température. Ce pic correspond typiquement à une polarisation interfaciale entre les phases amorphe et cristalline au sein du polyéthylène (Kremer et Schönhals, 2003, pp. 263-272). De plus, pour les basses

fréquences, on remarque que la permittivité imaginaire augmente linéairement avec une pente proche de -1 quand la fréquence diminue. C'est un signe de la conductivité ohmique du polyéthylène (voir équation (3.4)). Enfin, la température de 60°C présente un cas particulier. En effet, la permittivité réelle augmente non-linéairement quand la fréquence diminue en dessous de 1Hz et l'on constate aussi que la pente de la permittivité imaginaire a tendance à diminuer. Ce comportement fortement non-linéaire peut être expliqué par la présence d'une polarisation d'électrode liée à une injection de charge à l'interface électrode-polyéthylène (Dissado et Hill, 1984) et (Blythe et Bloor, 2005). Enfin, on notera que le cycle thermique n'a aucune influence sur la réponse diélectrique du polyéthylène car les réponses à 23°C au début et à la fin du cycle sont sensiblement les mêmes.

La Figure 5.2 représente les permittivités relative réelle ε_r' et imaginaire ε_r'' en fonction de la fréquence pour un échantillon LLDPE/nano-glaises 97/3 et à différentes températures. On remarque immédiatement que la réponse diélectrique de ce nanodiélectrique est sensiblement différente comparé au polymère pur. Ceci peut sembler logique étant donné que l'ajout de nanoparticules change la physico-chimie du polymère et en particulier les mécanismes de cristallisation (Zazoum et al., 2011), que les propriétés des nanoparticules sont sensiblement différentes du polymère (Utracki, 2011) mais surtout que cet ajout entraîne la création d'un grand nombre d'interfaces (Roy et al., 2005a). Ainsi, on note l'apparition évidente d'un large pic interfacial qui se déplace vers les hautes fréquences avec la température. Un deuxième large pic interfacial moins évident apparaît pour les températures de 40°C et 60°C et a une fréquence centrale respectivement de 3.10^{-2} Hz et de 1Hz. La présence de deux pics interfaciaux (haute fréquence et basse fréquence) suggère que deux types d'interfaces coexistent au sein du nanodiélectrique. Ceci est en accord avec la structure partiellement intercalée des nano-glaises, ce qui entraîne une interface interne et une interface externe aux nano-glaises (Fréchette et Reed, 2007).

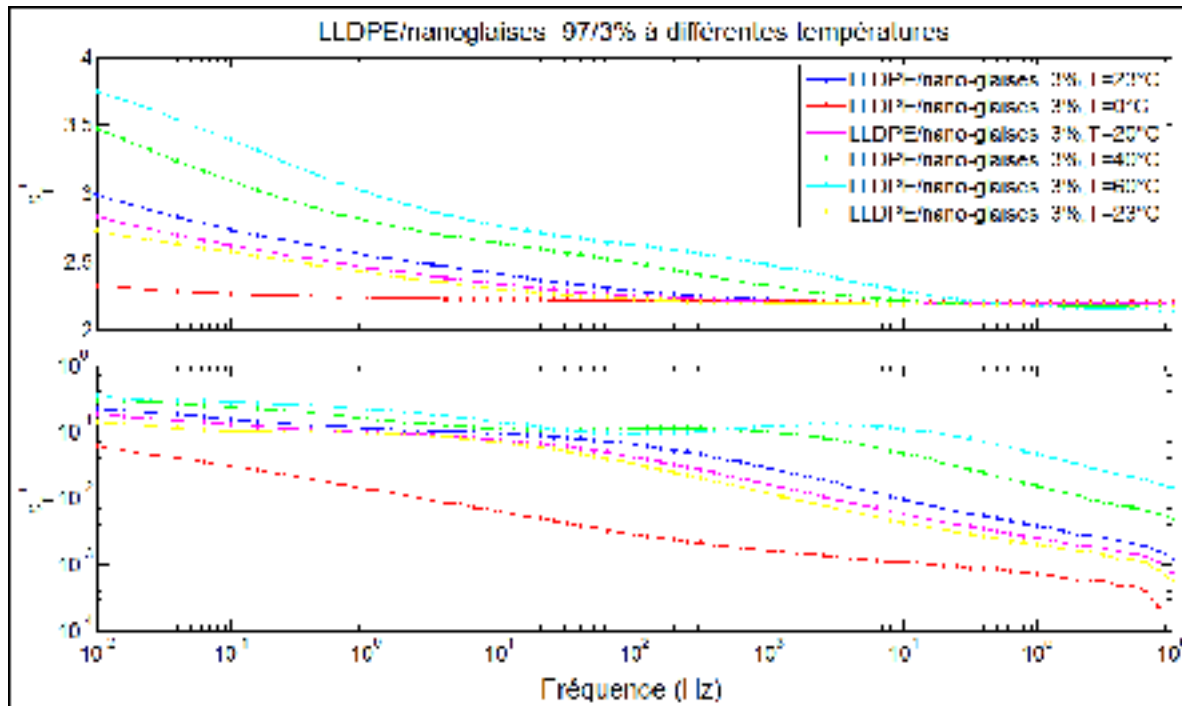


Figure 5.2 Permittivités relative réelle ϵ'_r et imaginaire ϵ''_r en fonction de la fréquence pour un échantillon LLDPE/nano-glaises 97/3 et à différentes températures

Enfin, la réponse diélectrique est dépendante du cycle thermique. En effet, le pic en permittivité imaginaire à 23°C en fin de cycle est plus faible et décalé vers les plus basses fréquences comparé à celui à 23°C en début de cycle. L'interface n'est donc pas stable et la différence entre les réponses en début et fin de cycle peut être expliquée par l'amélioration de l'intercalation induite par le cycle thermique. En effet, en considérant une orientation aléatoire des nanoparticules de forme ellipsoïdale et appliquant le modèle de Maxwell-Wagner-Sillars (Sillars, 1937) pour des inclusions sphéroïdales aux nano-glaises, il résulte que

- les particules ayant leur grand côté perpendiculaire au champ électrique (les oblates) ont une relaxation haute fréquence mais une faible intensité;
- les particules ayant leur grand côté parallèle au champ électrique (les prolates) ont une relaxation plus basse fréquence mais une intensité beaucoup plus grande.

Ainsi, la réponse diélectrique de nanoparticules ellipsoïdales orientées aléatoirement sera dominée par les prolates (Banhegyi, 1986). Si la structure est mieux intercalée, le rapport de

forme moyen des nanoparticules augmente, affinant d'autant plus les prolates et les oblates ce qui *in fine* va avoir tendance à décaler le pic de polarisation interfacial vers les plus basses fréquences.

Une autre explication peut ici être formulée, les nano-glaises sont des nanoparticules hydrophiliques, il est donc possible qu'une couche d'eau se dépose à la surface de ces nanoparticules formant ainsi un modèle triphasé de type « interlayer model » (Kremer et Schönhals, 2003, p. 502), ainsi le cycle thermique aura l'effet de sécher les nanodiélectriques et donc de diminuer la teneur en eau conduisant à un décalage vers les basses fréquences du pic de polarisation interfaciale (Bellucci et al., 2010, pp. 52-57).

Les Figure 5.3 et Figure 5.4 représentent les permittivités relatives réelles et imaginaires en fonction de la fréquence des diélectriques LLDPE 0, 1, 3 et 5% à respectivement 20°C et 60°C. On peut noter de ces deux figures que l'augmentation de la concentration en nano-glaises entraîne l'augmentation de la permittivité imaginaire, la constance de la fréquence centrale des pics interfaciaux hautes fréquences alors que la fréquence centrale des pics interfaciaux basses fréquences se décalent vers les basses fréquences. Les mécanismes de polarisation interfaciale entrant en jeu au sein de ces trois nanodiélectriques semblent donc être les mêmes. L'intensité des mécanismes augmente avec la concentration en nano-glaises en lien avec l'augmentation du nombre d'interfaces.

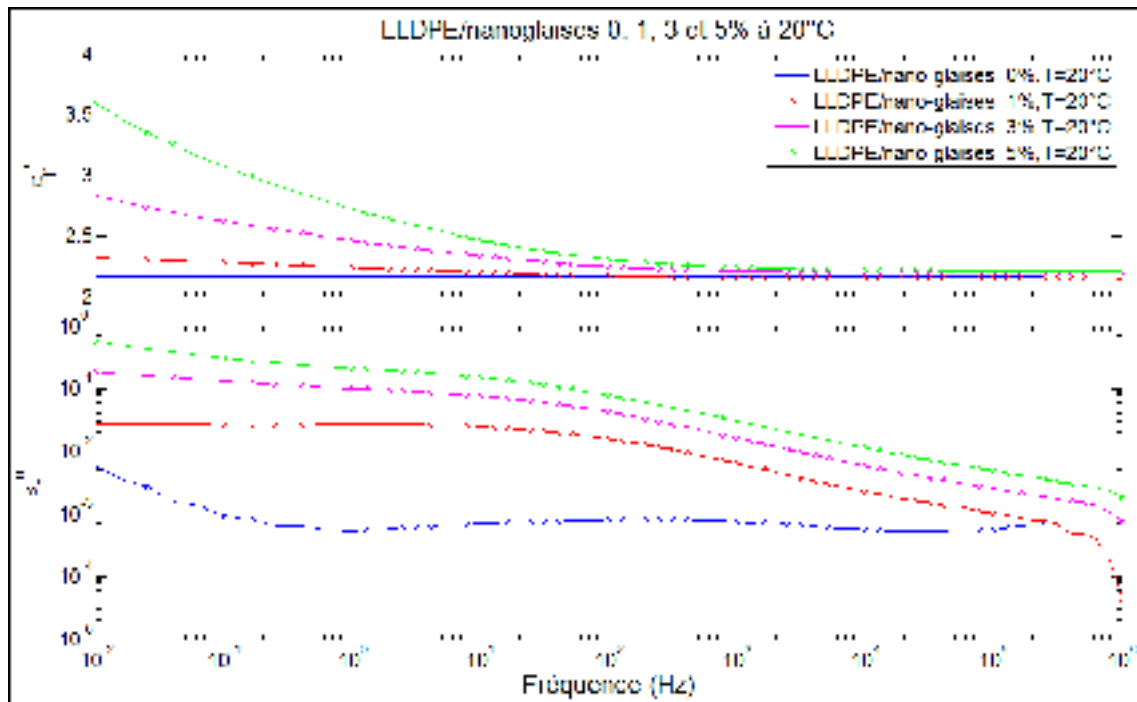


Figure 5.3 Permittivités relatives réelles et imaginaires en fonction de la fréquence des nanodiélectriques LLDPE 0, 1, 3 et 5% à 20°C

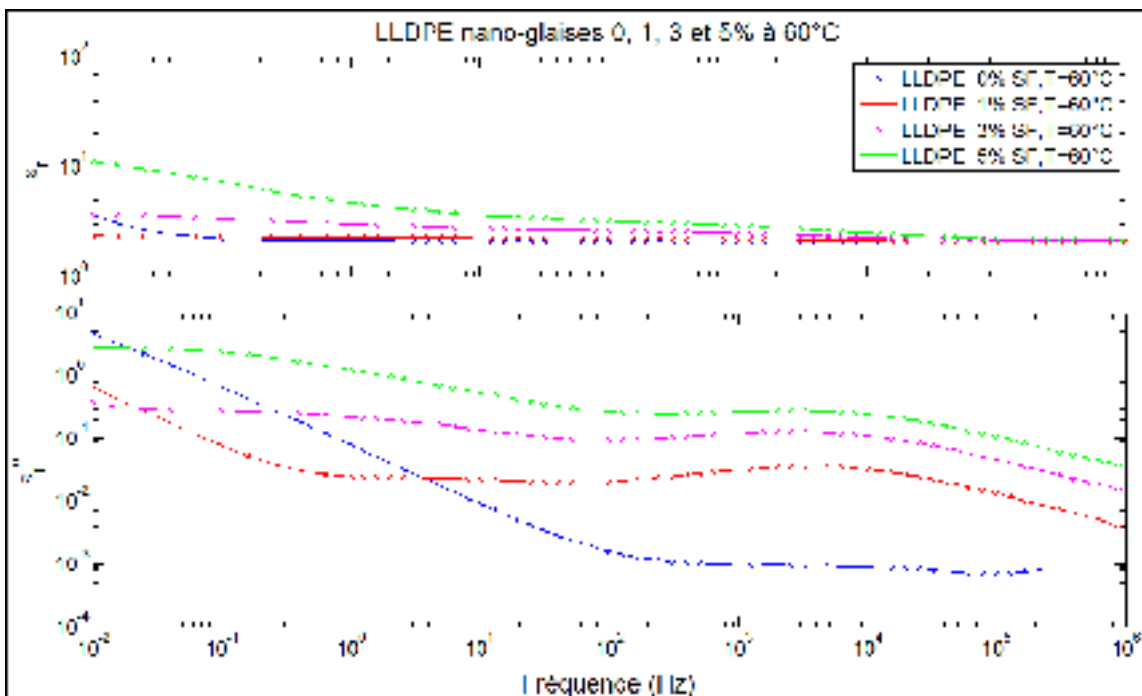


Figure 5.4 Permittivités relatives réelles et imaginaires en fonction de la fréquence des nanodiélectriques LLDPE 0, 1, 3 et 5% à 60°C

Enfin, on constatera que l'ajout de nano-glaises dans la matrice de LLDPE semble diminuer la conductivité ohmique. En effet, la pente en permittivité imaginaire de -1 correspondant à la contribution ohmique aux pertes mesurées est déplacée vers les basses fréquences pour le nanodiélectrique LLDPE/nano-glaises 99/1 % par rapport au polymère pur et cette même contribution n'est pas visible sur cette plage fréquentielle pour les nanocomposites 3 et 5%.

5.2.2 Fonction de réponse temporelle transposée dans le domaine des fréquences

La Figure 5.5 représente les courants de polarisation I_{pol} et de dépolarisation $I_{dépol}$ en fonction du temps et pour une tension de polarisation U_0 de 400, 600, 800 et 1000V pour du LLDPE/nano-glaises 97/3 %. Les courants sont linéairement décroissants et pour chaque tension de polarisation, les courants de polarisation et de dépolarisation sont confondus jusqu'à ce que le courant de conduction I_{cd} devienne prédominant sur le courant lié aux mécanismes de polarisation I_p .

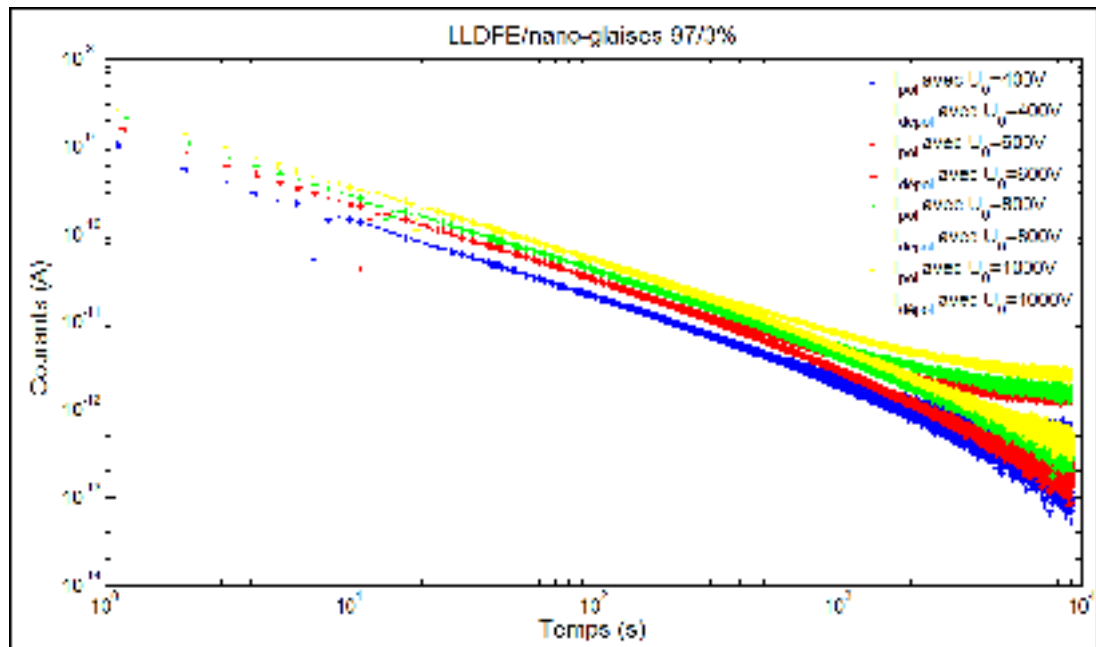


Figure 5.5 Courants de polarisation et de dépolarisation en fonction du temps pour des tensions de polarisation de 400, 600, 800 et 1000V pour du LLDPE/nano-glaises 97/3 %

La Figure 5.6 représente les courants de polarisation et de dépolarisation en fonction du temps et pour une tension de polarisation de 1000V pour du LLDPE/nano-glaises 100/0 %.

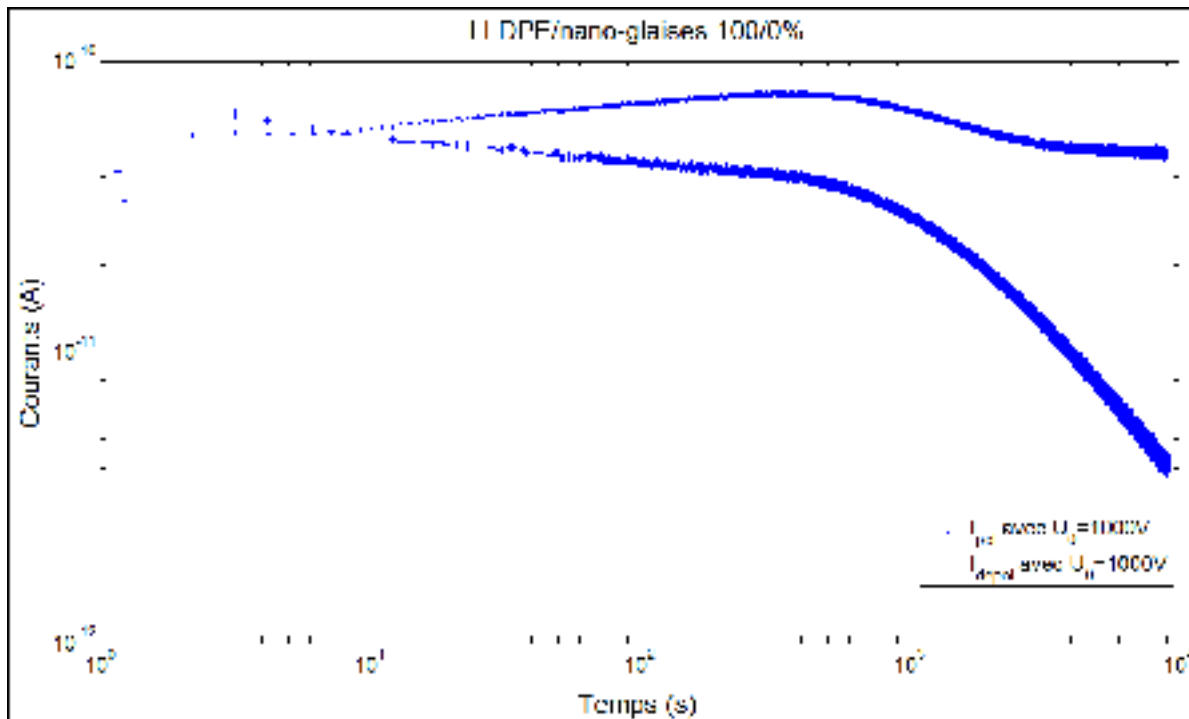


Figure 5.6 Courants de polarisation et de dépolarisation en fonction du temps et pour une tension de polarisation de 1000V pour du LLDPE/nano-glaises 100/0 %

On constate premièrement que le courant de dépolarisation est supérieur au courant de polarisation pendant les 10 premières secondes ce qui est en opposition avec la fonction de réponse d'un diélectrique linéaire. Jonscher (1983, pp. 269-271) explique cette caractéristique par l'injection de charges aux électrodes, phénomène grandement non-linéaire, qui entraîne la présence de charges surfaciques à l'interface électrodes-diélectrique. Lors de la mise en court-circuit de l'échantillon, le courant de dépolarisation sera donc la somme du courant lié aux mécanismes de polarisation et du courant résultant des charges surfaciques. Ainsi, le courant de dépolarisation sera supérieur au courant de polarisation. On remarque aussi que le courant de polarisation a une forme atypique qui consiste en une croissance pendant 500s suivie d'une décroissance puis d'une relative stabilisation. Cette

forme confirme l'hypothèse de phénomènes non linéaires comme l'injection de charges d'espace à l'interface électrode-diélectrique (Blythe et Bloor, 2005, pp. 302-305) donnant lieu à un courant limité par charges d'espace (Kaneko et al., 1990). Expérimentalement, ce courant a été retrouvé pour du polyéthylène basse densité oxydé (Fischer et Röhl, 1977) et les modèles analytiques confirment que le groupe carbonyle est principalement responsable de celui-ci (Röhl, 1985). On peut donc supposer que la présence d'un tel courant limité par charges d'espace pour un champ électrique faible (2 kV/mm), semble en lien avec l'oxydation de la matrice polymérique. Au vu de ces résultats, il est donc impossible d'extraire le courant de conduction I_{cd} (Jonscher, 1996, p. 221) mais surtout il est impossible de transposer ces mesures dans le domaine fréquentiel sans perte de l'information relative à la non-linéarité.

Les Figure 5.7 et Figure 5.8 représentent la permittivité relative imaginaire en fonction de la fréquence par SF et ST par transposition dans le domaine des fréquences par l'approximation d'Hamon pour respectivement les courants de polarisation et de dépolarisation pour des nanodiélectriques LLDPE/nano-glaises de composition massiques 1, 3, 5 % ainsi que 5% post-traité.

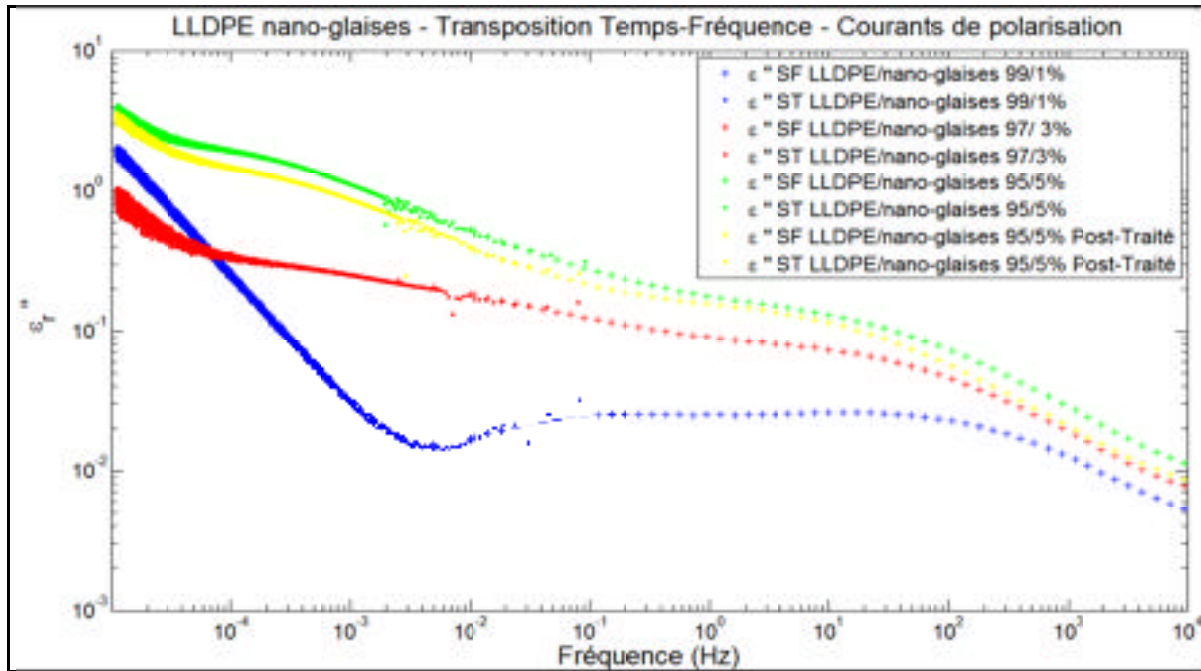


Figure 5.7 Permittivité relative imaginaire en fonction de la fréquence par SF et ST par transposition dans le domaine des fréquences par l'approximation d'Hamon pour les courants de polarisation pour des nanodiélectriques LLDPE/nano-glaises de composition massiques 1, 3, 5 % ainsi que 5% post-traité

Premièrement, la bonne correspondance des données fréquentielles et temporelles transposées en fréquence alors que les mesures ont été prises à des tensions différentes (respectivement 3V AC et 600V DC) confirment la linéarité de la réponse diélectrique en fonction du champ électrique sur ces plages de tension. Deuxièmement, ces deux figures permettent de confirmer la présence des deux pics interfaciaux à la température ambiante ($\sim 23^\circ\text{C}$) et en particulier d'un pic interfacial basse fréquence de fréquence centrale comprise entre 10^{-1} et 10^{-4} Hz. C'est ce même pic que l'on avait entrevu pour des plus hautes températures en spectroscopie fréquentielle. Troisièmement, on peut en comparant les deux figures facilement dissocier la contribution de la conduction ohmique à la permittivité imaginaire mesurée. Quatrièmement, le post-traitement (7 jours à 60°C sous azote) du nanodiélectrique LLDPE/nano-glaises 95/5% conduit à une diminution des pertes diélectriques et à un déplacement du pic interfacial haute fréquence vers les basses fréquences tandis que la fréquence centrale du pic basse fréquence semble inchangée. Les

deux hypothèses formulées auparavant concernant l'influence soit de l'intercalation des nano-glaises soit de la présence d'eau dans les nano-glaises restent donc valides.

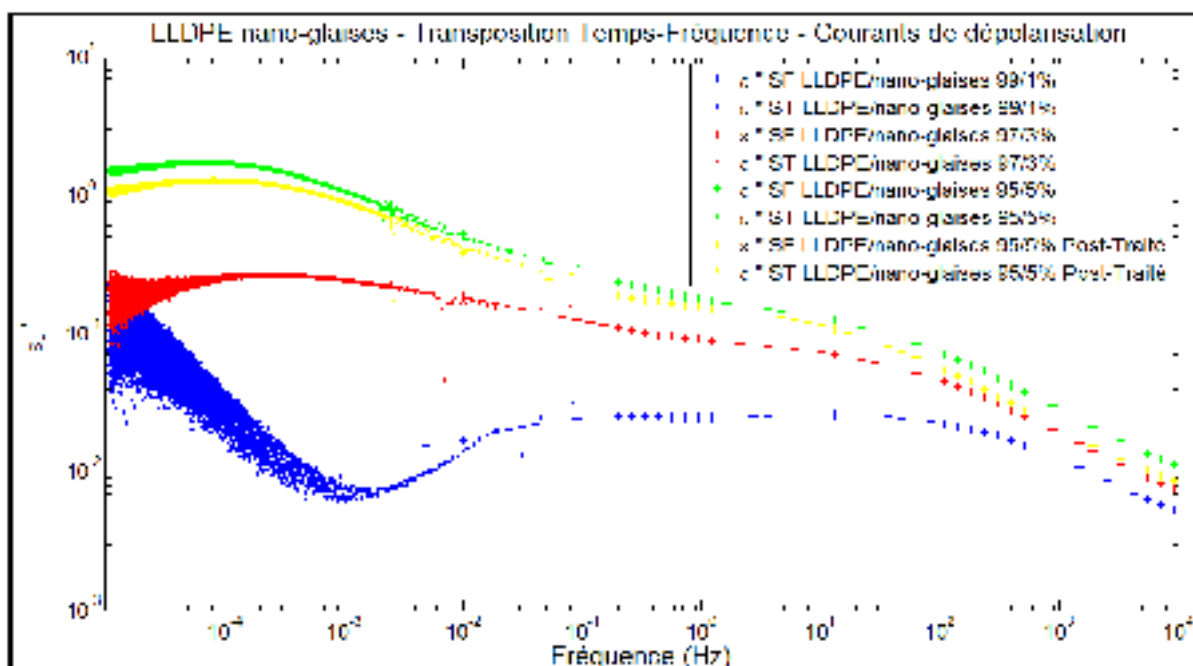


Figure 5.8 Permittivité relative imaginaire en fonction de la fréquence par SF et ST par transposition dans le domaine des fréquences par l'approximation d'Hamon pour les courants de dépolarsation pour des nanodiélectriques LLDPE/nano-glaises de composition massiques 1, 3, 5 % ainsi que 5% post-traité

Enfin, on notera l'artefact de mesure sur le courant de dépolarsation pour le nanodiélectrique avec une concentration massique en nano-glaises de 1%. Il s'avère que la mesure de ce courant de dépolarsation atteint la sensibilité maximale de l'appareil (1pA) pour un temps de 100s et qu'ensuite la mesure oscille entre 0.1 et 1 pA ce qui donne la fausse impression dans le domaine fréquentiel d'une conductivité ohmique (pentes de -1).

5.2.3 Conductivité

La Figure 5.9 représente la conductivité électrique en fonction du champ électrique pour des nanodiélectriques de composition massique en nano-glaises de 3, 5%, et 5% post-traité à 23°C.

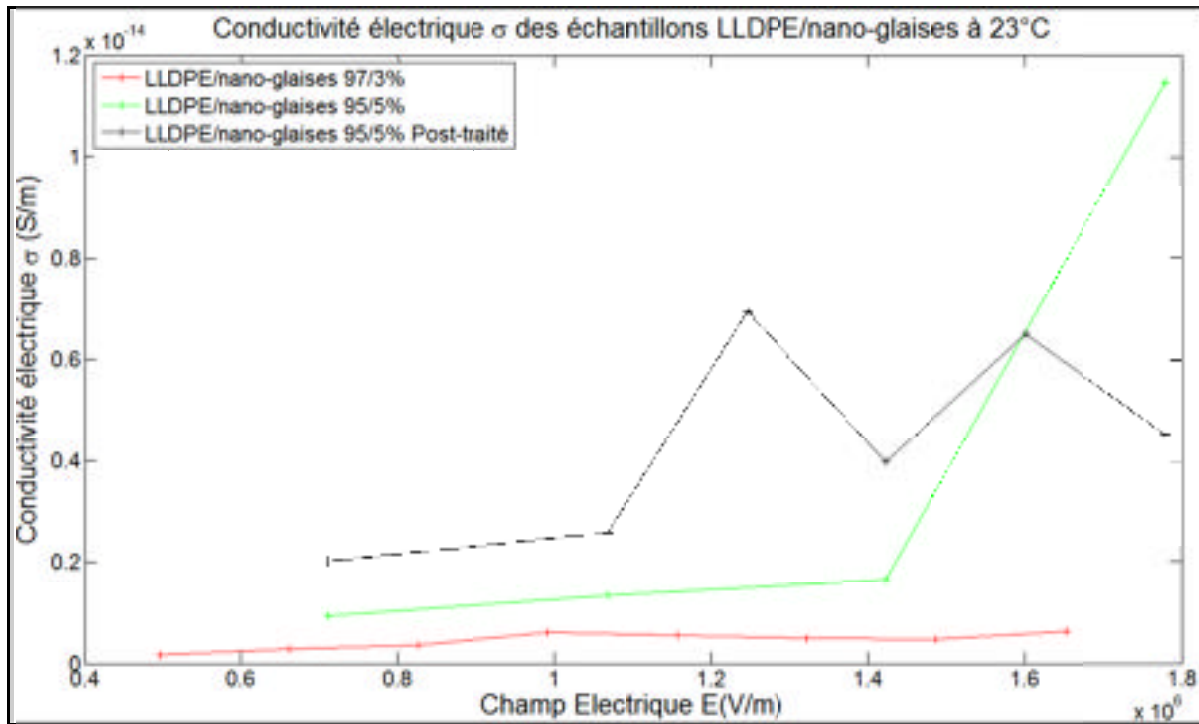


Figure 5.9 Conductivité électrique en fonction du champ électrique pour des nanodiélectriques de composition massique en nano-glaises de 3, 5%, et 5% post-traité à 23°C

On constate que pour l'échantillon LLDPE/nano-glaises 97/3%, la conductivité semble augmenter linéairement avec le champ électrique. De plus, la conductivité pour l'échantillon LLDPE/nano-glaises 97/3% est plus faible que pour le LLDPE/nano-glaises 95/5%. Sachant que la conductivité dans les diélectriques est généralement attribuable au transport de charges ioniques, et en remarquant une possible corrélation entre la quantité de nano-glaises et la conduction, il est possible que les nano-glaises augmentent le nombre de charges ioniques au sein du nanodiélectrique. Par contre, la conductivité de l'échantillon LLDPE/nano-glaises 95/5 % semble augmenter fortement pour un champ électrique supérieur à 1.5 kV/mm. La forme des courants de polarisation et de dépolarisation ne permettant pas de conclure à une quelconque présence de charges d'espace à l'interface électrode-diélectrique, nous devons attribuer cette augmentation à un changement de comportement de la conductivité. Cette non-linéarité peut être reliée à des mécanismes de transport de charges ioniques par saut

discret par-dessus les barrières de potentiel d'un site à l'autre (Segui, 2000). L'application d'un champ électrique favorisant la probabilité de ce type de transport. Toutefois, des mesures complémentaires à plus fort champ auraient été nécessaires pour valider cette hypothèse. On constate enfin que pour l'échantillon LLDPE/nano-glaises 95/5% Post-Traité, la conductivité présente une forme particulière avec des maximums de conductivité pour des tensions de 700V et 900 V (respectivement des champs électriques de 1.25 kV/mm et 1.6 kV/mm). Or, les mesures de conductivité ont été réalisées dans l'ordre d'application de la tension suivant : 400, 600, 800, 1000 ,900 et 700 V et pour chaque niveau de tension la mesure dure approximativement 1 jour. Les maximums de conductivité pour 900 et 700 V semblent donc en lien avec l'absorption d'eau ou l'oxydation de l'échantillon qui augmente vraisemblablement avec le temps et non avec les propriétés intrinsèques de celui-ci. Toutefois, et en excluant les maximums de conductivité à 900 et 700 V, on note que la conductivité est plus grande pour l'échantillon après post-traitement qu'avant. De plus, la non-linéarité de la conductivité constatée pour l'échantillon LLDPE/nano-glaises 95/5% semble disparaître avec le post-traitement. On peut donc supposer que la structure interne du nanodiélectrique est modifiée par le post-traitement. Parmi les modifications possibles, citons la migration des impuretés ou la modification des cristallites au sein du nanodiélectrique (Reed, 2010, pp. 126-127).

5.3 Conclusion

La matrice polymérique pure de polyéthylène linéaire basse densité présente une tangente de perte très faible de l'ordre de 3.10^{-4} ainsi qu'une réponse diélectrique plate (« flat loss ») sur l'ensemble de la plage fréquentielle mesurée. On note aussi un large pic de très faible amplitude résultant de la polarisation interfaciale entre les phases amorphe et cristalline ainsi que la présence d'une conductivité ohmique non négligeable. Enfin, il est important de noter le comportement non linéaire lié à la polarisation d'électrode lors de la mesure spectroscopique du polyéthylène ainsi que le courant limité par charge d'espace lors de la mesure de spectroscopie temporelle qui semble indiquer une oxydation de la matrice polymérique.

L'ajout de nanoparticules de glaise à cette matrice va augmenter drastiquement les pertes diélectriques par la présence de deux pics interfaciaux vraisemblablement en lien avec les interfaces internes et externes aux nano-glaises. On note aussi que les nano-glaises semblent limiter le comportement non-linéaire et diminuer la conductivité ohmique de la matrice polymérique. Il est ainsi possible que les nano-glaises agissent comme une barrière contre l'injection de charge au sein du nanodiélectrique. Enfin la température semble jouer un rôle clé dans les mécanismes prenant place au sein de l'interface concernant les mécanismes de polarisation interfaciale, concernant les mécanismes d'injection et de transport de charges et aussi concernant la stabilité de l'interface. Il paraît cependant difficile de conclure sur la nature de l'interface nanoparticules-matrice polymérique en lien avec un modèle théorique (comme par exemple le modèle « Multi-Core » développé par Tanaka (2006)) tant les paramètres de fabrication (et en premier lieu l'intercalation et la teneur en eau des nano-glaises) sont prédominants dans la réponse des nanodiélectriques.

Ainsi, la spectroscopie diélectrique permet d'accéder aux

- propriétés électriques des échantillons dont leur permittivité réelle, leurs pertes diélectriques et leur linéarité en fonction du champ électrique;
- propriétés des interfaces dont son intercalation, sa teneur en eau, son oxydation et sa stabilité.

Ces mesures sont toutefois incomplètes et, afin d'aller plus loin dans la caractérisation de l'interface, des études seront menées dans un proche futur concernant la modification de la réponse diélectrique liée à l'ajout de compatibilisant pour améliorer l'intercalation des nanodiélectriques.

CHAPITRE 6

RIGIDITÉ DIÉLECTRIQUE DES NANODIÉLECTRIQUES LLDPE/NANOARGILES

Bien qu'ayant pointé les limites de la mesure de rigidité diélectrique et en particulier de l'influence du milieu ambiant et de l'épaisseur des échantillons sur la variation de la rigidité diélectrique (CHAPITRE 4), celle-ci reste utile afin d'évaluer l'amélioration possible de la tenue en tension pour des isolations nanostructurées.

6.1 Méthodologie expérimentale

La mesure sera réalisée selon les standards de la norme ASTM D149-09 (American Society for Testing and Materials, 2009) au sein du testeur d'huile DTA 100 de BAUR Prüf- und Messtechnik GmbH (2010) à température ambiante et pression atmosphérique, en utilisant la méthode A « Short Time Test », une rampe en tension avec un taux de montée de 2 kV/s, des électrodes hémisphériques avec un diamètre de 12.7 mm, une fréquence égale à celle du réseau de 60 Hz et le critère de déclenchement de la sonde de courant fixé à 6mA. Les échantillons testés sont définis dans le Tableau 6.1. Les épaisseurs compilées dans le tableau sont les épaisseurs mesurées au point de rupture des échantillons *a posteriori*. Toutefois, le contrôle de l'épaisseur de l'échantillon est effectué *a priori* pour limiter la dispersion autour d'une valeur moyenne

Tableau 6.1 Identification des échantillons

Échantillon s	Composition massique	Épaisseur des échantillons		Permittivité ϵ_r à 60 Hz
		Valeur moyenne	Écart type	
LLDPE 0%	100%wt LLDPE	595 μm	10.6 μm	2.2
LLDPE 1%	99%wt LLDPE + 1%wt O-MMT	592 μm	30.2 μm	2.2
LLDPE 3%	97%wt LLDPE + 3%wt O-MMT	585 μm	18.9 μm	2.3
LLDPE 5%	95%wt LLDPE + 5%wt O-MMT	588 μm	16.0 μm	2.4

La discussion du chapitre 4.3.3 concluait que l'utilisation de l'huile Luminol TR-i était conseillée en combinaison de ces échantillons. Nous réitérons ici cette conclusion mais pour des raisons de disponibilité matérielle, les échantillons ont été immergés dans l'huile minérale VoltEsso dans le cadre de cette étude. On remarquera que la permittivité relative ϵ_r à 60 Hz de chaque échantillon est comparable et que donc, d'après l'inégalité de Whitehead (équation (4.4)), l'apparition des décharges partielles dans l'huile doit être similaire quelque soit le nanodiélectrique considéré. Pour chaque échantillon, la mesure sera répétée $n = 20$ fois et les données seront traitées selon la méthode de régression au sens des moindres carrées (LSR) tel que défini dans le standard IEEE 930-2004 (Institution of Electrical and Electronics Engineers, 2005) afin d'estimer les facteurs d'échelle α et de forme β .

6.2 Résultats expérimentaux et discussion

Les estimations des paramètres Weibull soit le facteur d'échelle α et le facteur de forme β ainsi que la variation du paramètre d'échelle par rapport au polymère brut sont compilés dans le Tableau 6.2. De plus, la Figure 6.1 représente les données expérimentales dans un diagramme de probabilité Weibull ainsi que les intervalles de confiance à 90%. Les données en jaune, bleu, orange et vert correspondent respectivement au nanodiélectrique LLDPE et 0, 1, 3 et 5 % massiques en nano-glaises.

Tableau 6.2 Estimation des paramètres Weibull pour chaque nanodiélectrique

Combinaison testée	Facteur d'échelle α (kV/mm)	Facteur de forme β	Variation de α par rapport au polymère brut
LLDPE 0%	61.0	29.7	-
LLDPE 1%	66.1	17.2	+ 8.4 %
LLDPE 3%	69.8	18.1	+ 14.4 %
LLDPE 5%	69.1	20.5	+ 13.2 %

On peut noter que les valeurs absolues du facteur de forme sont sensiblement différentes entres-elles. Or, ce facteur diminue avec l'augmentation de la dispersion de la mesure de la rigidité diélectrique ; cette dernière dépendant elle-même fortement de l'épaisseur de

l'échantillon (Kim et Shi, 2001). Les résultats expérimentaux sont en accord avec cette affirmation car il semble exister une corrélation entre l'écart-type sur la mesure de l'épaisseur au point de rupture et le facteur de forme β . En effet, plus l'écart-type sur l'épaisseur est important plus le facteur de forme est faible.

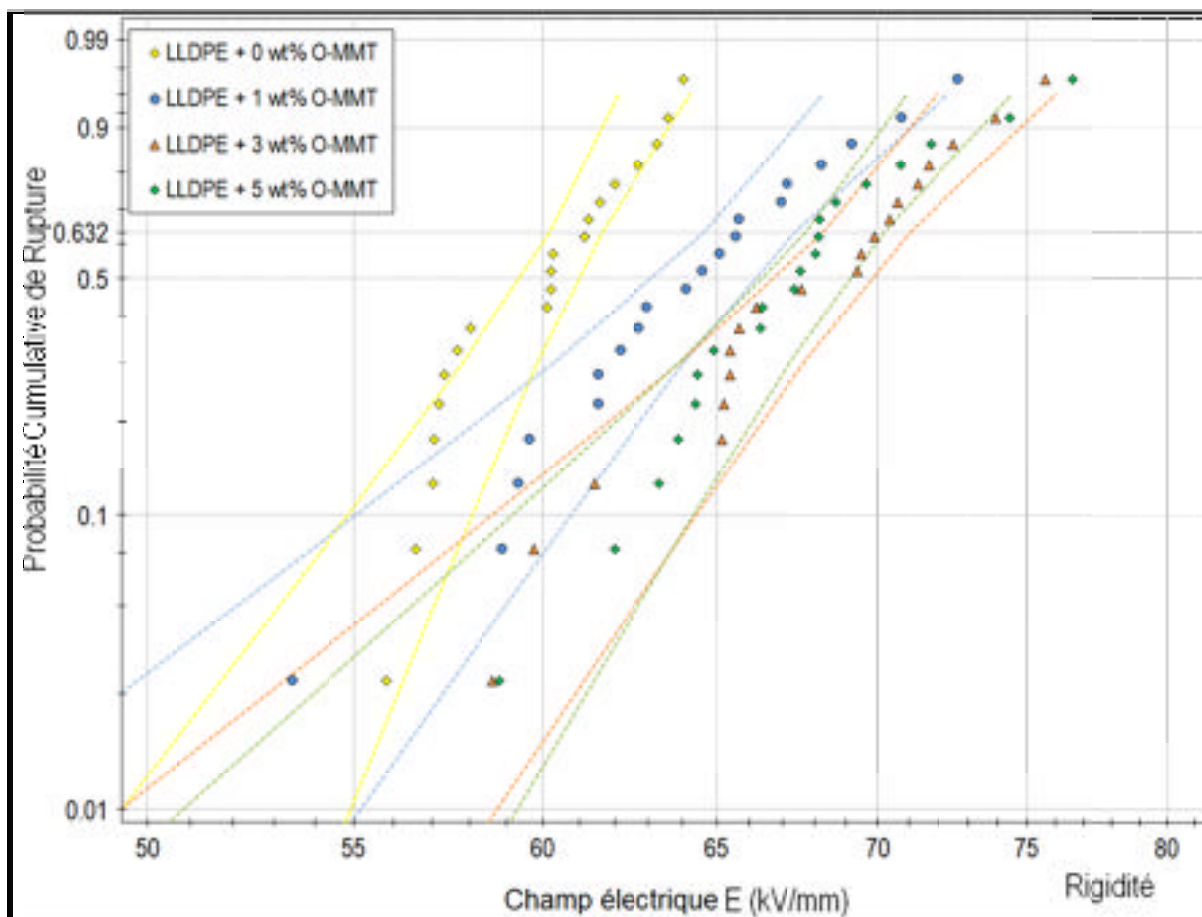


Figure 6.1 Probabilité cumulative de rupture diélectrique $P(E)$ en fonction du champ électrique E représentée sur diagramme de probabilité Weibull pour du LLDPE avec 0, 1, 3 et 5% en nano-glaises

On constate aussi une augmentation significative du facteur d'échelle avec l'ajout de nanoparticules dans la matrice polymérique. Ceci est confirmé par le relatif non-recouvrement des intervalles de confiance à 90 % des nanodiélectriques vis-à-vis du polymère brut. En supposant que le mécanisme de rupture prédominant est la rupture par décharges partielles (Dissado et Fothergill, 1992), ces résultats indiquent vraisemblablement

que les nano-glaises jouent le rôle de barrière vis-à-vis du développement de la rupture par décharges partielles (tant interne qu'externe aux nanodiélectriques) en « augmentant le trajet » de la rupture (Cao, Irwin et Younsi, 2004). Il est toutefois possible que la rupture soit coopérative et en particulier qu'une rupture thermique locale due aux décharges soient aussi à l'œuvre. Cette augmentation peut aussi être expliquée par le rôle que joue l'interface dans la répartition des charges d'espace permettant ainsi une meilleure répartition du champ électrique (Nelson et Fothergill, 2004) ou même par le changement morphologique résultant de l'ajout de nano-glaises dans la matrice polymérique (Vaughan, Swingler et Zhang, 2006). Pour conclure, quelque soit le (ou les) mécanismes de rupture à l'œuvre pendant la mesure de la rigidité diélectrique des échantillons, l'ajout de nanoparticules de glaise dans la matrice polymérique de polyéthylène linéaire basse densité semble augmenter significativement cette rigidité diélectrique. On note toutefois que le paramètre d'échelle, les intervalles de confiance et les champs électriques de claquage des échantillons avec 3 et 5% de nanoparticules sont sensiblement les mêmes. Il paraît même impossible de les dissocier statistiquement. Deux hypothèses contradictoires peuvent ici être formulées pour expliquer ces résultats. La première consiste à émettre l'hypothèse que l'augmentation de la rigidité diélectrique avec l'ajout de nano-glaises possède une limite maximale au-delà de laquelle, la rigidité diélectrique n'augmentera plus de manière significative. Avec cette hypothèse, les résultats expérimentaux expriment donc que cette limite se situerait pour une concentration massique en nano-glaises comprise entre 3% et 5%. La deuxième hypothèse antagoniste avec la première consiste à supposer que l'amélioration de la rigidité diélectrique pour l'échantillon avec 5%wt de nano-glaises est masquée soit par des facteurs internes au nanodiélectrique soit externe à celui-ci. Parmi les facteurs internes, citons la possibilité d'une moins bonne intercalation des nano-glaises avec la matrice polymérique due à la non-optimisation du procédé de fabrication pour des concentrations en nanoparticules aussi importante ou même citons la percolation (peu probable) des nano-glaises. Ces facteurs internes peuvent ainsi conduire à saturer l'effet barrière bénéfique de l'ajout de nanoparticules ou favoriser la présence de défauts de fabrication (dont dépend fortement la statistique du « maillon faible » de la loi de Weibull) ce qui *in fine* va influencer sur les facteurs d'échelle et de forme (Danikas et Tanaka, 2009). On notera par ailleurs que si le fini de surface des échantillons était parfait

et que l'épaisseur ne présentait aucune dispersion, il serait théoriquement possible en comparant les facteurs de formes β de définir qualitativement la présence de défauts de fabrication ou de comparer l'intercalation d'un échantillon à l'autre. Parmi les facteurs externes au nanodiélectrique, citons l'augmentation du nombre et de l'énergie des décharges surfaciques avec le champ électrique, et qui similairement au résultat LLDPE VoltEsso – P2 du chapitre 4.3.2, vont accentuer la rupture depuis la surface conduisant à masquer l'amélioration de la rigidité diélectrique par l'ajout de nanoparticules (Mason, 1955) et (Mason, 1978).

6.3 Conclusion

Ainsi, si l'ajout de nanoparticules dans la matrice polymérique augmente de manière significative la rigidité diélectrique des nanodiélectriques par rapport à la matrice polymérique brute, ces résultats doivent être relativisés. En effet, la mesure semble quantifier les mécanismes de ruptures liées aux décharges partielles avec une prédominance des décharges partielles surfaciques sur les décharges partielles internes. De plus, la forte dépendance des paramètres Weibull aux défauts de fabrication et à l'intercalation des nanodiélectriques entraînent un biais de mesure qu'il est difficile d'estimer. Toutefois, cette amélioration des propriétés de tenue en tension semble prometteuse en extrapolant les résultats afin de potentiellement réduire l'épaisseur de l'isolation dans le cadre d'une application des nanodiélectriques en tant qu'isolants pour les câbles électriques souterrains. En effet, tant l'amélioration de la rigidité diélectrique que celle de l'endurance diélectrique dans les nanodiélectriques semblent liées aux mêmes mécanismes de décharges partielles (Li et al., 2010). Enfin, une ouverture possible concerne la possibilité de la mesure de rigidité diélectrique à fournir des informations indirectes sur l'interface entre les nanoparticules et la matrice polymérique et en premier lieu sur la qualité de l'intercalation et de l'exfoliation.

CHAPITRE 7

ISOLATION NANOSTRUCTURÉE DES CÂBLES SOUTERRAINS, UN PAS VERS LE FUTUR ?

Le potentiel des nanodiélectriques pour les isolations du futur a été largement investigué par un grand nombre de scientifiques (Fréchette et al., 2010), (Nelson, 2007), (Tanaka et al., 2011b), (Fothergill, 2007), (Cao, Irwin et Younsi, 2004). La liste non exhaustive des applications possibles étant l'amélioration de la rigidité diélectrique et de la résistance aux décharges partielles des isolations actuelles, les condensateurs très haute permittivité, le contrôle du gradient du champ électrique ou même le design de nouvelles isolations aux propriétés définies par une approche de design « bottom to top ». Dans un monde où l'énergie devient un enjeu de première importance, le remplacement des câbles souterrains moyennes et hautes tensions arrivant en fin de durée de vie utile s'avère primordial. Après, l'avènement des isolations synthétiques dans les années 1960, la prochaine révolution pourrait être celle des isolations nanostructurées. Les isolants des câbles actuels s'appuyant sur une matrice de polyéthylène réticulée, il apparaît donc intéressant de considérer les possibilités qu'offrent les nanodiélectriques LLDPE/nano-glaises étudiés dans le cadre de ce mémoire. Nous rappelons ici que les nanodiélectriques sont préparés par co-extrusion d'un mélange-maître et qu'il serait donc facile de passer à une échelle de production industrielle sans modification majeure des chaînes de fabrication. Ce chapitre consiste donc en une ouverture sur le sujet qui, s'il ne répond pas à toutes les questions, propose des perspectives.

7.1 Nanostructuration sur la base des nano-glaises

Les isolations des câbles souterrains de transport et de distribution d'énergie électrique sont soumises à de nombreuses contraintes tant électrique, mécanique, thermique qu'environnementale (Pinel et Duchateau, 1999). Si la tension maximale d'utilisation est prédominante dans la conception de l'isolation d'un câble, les pertes diélectriques et la température de fusion de celles-ci sont aussi de premières importances.

7.1.1 Tension d'utilisation et durée de vie

La tension maximale d'utilisation d'un câble est en lien direct avec la rigidité diélectrique du matériau diélectrique. En effet, afin de compenser la nature stochastique de la rigidité diélectrique, sa variation avec l'épaisseur de l'isolant ainsi que la diminution de la durée de vie avec l'augmentation du champ électrique, on applique un coefficient de sécurité lors du dimensionnement des câbles (Pays et al., 1994a). Ce coefficient étant néanmoins en lien avec la rigidité diélectrique du diélectrique, on peut donc en conservant le même coefficient de sécurité augmenter la tension d'utilisation d'un câble nanostructurée pour une épaisseur inchangée d'isolation. Inversement et toujours en conservant le même coefficient de sécurité, il est possible de diminuer l'épaisseur de l'isolation pour une tension d'utilisation inchangée. On notera qu'une diminution de l'épaisseur de l'isolation permet aussi d'augmenter le courant (et donc la puissance) transitant dans le câble car l'évacuation du flux de chaleur créé par les pertes Joules dans l'âme centrale transite par l'isolation.

Similairement au lien direct entre la tension d'utilisation et la rigidité diélectrique, la durée de vie des câbles est en lien avec l'endurance diélectrique. Ainsi, bien qu'il soit souvent plus difficile de quantifier correctement la durée de vie d'un câble à cause d'un nombre très important de facteurs impactant celle-ci (Cygan et Laghari, 1990), il a été énoncé que la dégradation et la rupture sont deux phénomènes intimement liés. De plus, dans le cas de l'isolation d'un câble, les mécanismes de rupture et dégradation prédominants sont susceptibles d'être liés aux décharges partielles ce qui correspond aux résultats mentionnés au chapitre 6.2. L'amélioration de la rigidité diélectrique de 14.4 % pour un nanodiélectrique à matrice de polyéthylène linéaire basse densité et une composition massique de 3% en nanoglaises semble donc très intéressante pour cette application et ce malgré les limites de la mesure déjà mentionnées.

7.1.2 Pertes diélectriques

Le transport de l'énergie électrique doit se faire avec le moins de pertes possible et bien que la majorité des pertes a lieu au sein de l'âme conductrice, il n'en demeure pas moins que les pertes diélectriques doivent être minimales. Or, ces pertes diélectriques par unité de longueur $P_d(\omega)$ s'expriment en fonction de la géométrie coaxiale du câble, de la permittivité réelle $\varepsilon'_r(\omega)$ et de la tangente de perte $\tan(\delta(\omega))$ du diélectrique, de la tension U et de la pulsation ω tels que

$$P_d(\omega) = \omega \times \frac{2\pi\varepsilon'_r(\omega)\varepsilon_0}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \times \tan(\delta(\omega)) \times U^2 \quad (7.1)$$

avec r_2 et r_1 respectivement le rayon interne et externe de l'isolant. Afin de minimiser ces pertes, il est donc nécessaire que la permittivité et la tangente de perte soient les plus faibles possible à la fréquence du réseau. Or, les pics interfaciaux introduits par l'ajout de nano-glaises à la matrice polymérique conduisent à augmenter de façon significative ces pertes qui sont multipliées par un facteur 1000 à la fréquence du réseau pour 3 % de nano-glaises comparativement à la matrice polymérique brute. Afin de minimiser ces pertes, il est donc nécessaire de décaler le pic interfacial vers les plus basses fréquences et de réduire son intensité. La fabrication des nanodiélectriques n'étant pas optimisée, il serait nécessaire d'évaluer l'influence d'une meilleure dispersion et exfoliation des nano-glaises ainsi que du séchage de ces dernières sur le pic interfacial. On notera aussi qu'un câble sous tension a tendance à s'échauffer et que les pertes diélectriques ont tendance à augmenter avec la température à la fréquence du réseau, ce qui est d'autant plus défavorable à la vue des résultats exprimés dans l'étude du chapitre 5.2.

7.1.3 Température de fusion

Les pertes joules résultant du transport d'un courant dans un câble ainsi que les pertes diélectriques sont responsables de l'échauffement de celui-ci. La température d'utilisation est

typiquement de l'ordre de 75 à 85°C (Pays et al., 1994b). Cependant la température de fusion du polyéthylène linéaire basse densité est de l'ordre de 70 à 80°C (Maréchal, 2011), une opération de réticulation du polyéthylène doit donc être réalisée pour pouvoir soutenir la température d'utilisation. Si la réticulation de la matrice polymérique n'entraîne pas de modification majeure des propriétés diélectriques du polyéthylène (Teyssedre et Boudou, 2010), il est nécessaire de vérifier si cette affirmation est toujours vraie pour des nanodiélectriques à matrice polyéthylène ; ce qui nécessite donc des études complémentaires.

7.2 Nanostructuration sur la base des nano-silices

L'utilisation de nanoparticules de montmorillonites modifiées est un choix réalisé *a priori* car elles présentent un grand rapport de forme contribuant à la création d'un grand nombre d'interfaces ce qui semble être la clé de la compréhension des phénomènes dans les nanodiélectriques. De plus, elles étaient disponibles sous la forme d'un mélange maître commercial ce qui facilitait leur manipulation et la visée d'une application industrielle. Enfin, les nano-glaises sont peu dispendieuses. Toutefois, de nombreuses nanoparticules peuvent être incorporées dans une matrice polyéthylène tels que les oxydes de silices (SiO_2) et les oxydes métalliques (TiO_2 , MgO , Al_2O_3) (Bellucci et al., 2010). Parmi celles-ci, arrêtons-nous sur les nano-silices qui ont attiré l'attention de nombreux scientifiques et pour lesquelles des études exhaustives ont été réalisées (Tanaka et al., 2011a) et (Roy et al., 2005a). Elles ont un aspect quasi-sphérique qui présente deux avantages majeurs. Le premier est que ces nanoparticules ne nécessitent pas d'intercalation et apparaissent donc plus simples à disperser et que donc la fabrication du nanodiélectrique semble plus facile que pour les nanoparticules en feuillets. Le deuxième avantage étant que les calculs analytiques et numériques sont simplifiés ce qui permet une étude plus poussée des propriétés de l'interface.

Les travaux de Tanaka et al. (2011a) sont particulièrement intéressants car en plus d'être une étude exhaustive, les échantillons sont fabriqués selon des procédés industriels et la matrice polymérique est un polyéthylène réticulé. En comparant les paramètres d'intérêt pour une utilisation en tant qu'isolation de câbles, on remarque que la rigidité diélectrique AC ne

montre aucune amélioration significative tandis que les pertes diélectriques à la fréquence du réseau sont augmentées d'un facteur 10. Toutefois, les études de résistance aux décharges partielles montrent une amélioration significative des propriétés des nanodiélectriques par rapport à la matrice polymérique brute. En tenant compte des remarques formulées au CHAPITRE 4 sur l'influence du milieu environnant, il semble donc judicieux de définir et de quantifier le (ou les) mécanisme(s) de rupture ayant pris place durant la mesure de rigidité diélectrique ainsi que l'influence du milieu environnant sur la mesure. Cette remarque est d'autant plus pertinente que l'étude de la rigidité diélectrique menée sur des nanodiélectriques PE/SiO₂ par Roy et al. (2005b) montre à l'inverse une augmentation significative de la rigidité diélectrique avec l'ajout de nano-silices. Celle-ci varie entre +65 % et +170% en fonction de la température pour des nano-silices dont la surface a été fonctionnalisée par du vinylsilane.

7.3 Analyse des coûts

Aux vues des faibles performances concernant les pertes diélectriques des matériaux considérés, la nanostructuration des câbles par les nanodiélectriques LLDPE/nano-glaises étudiés dans le cadre de ce mémoire paraît compromise. Toutefois, il semble possible en améliorant l'exfoliation des nano-glaises de parvenir à réduire ces pertes diélectriques à la fréquence du réseau. De plus, les résultats concernant les nanodiélectriques à base de nano-silices compilés par Roy et al. (2005b) semblent aussi de premier intérêt. Il semble donc intéressant d'évaluer la différence de coût induite par la nanostructuration d'un câble permettant la réduction de l'épaisseur d'isolant.

Prenons le cas d'un câble coaxial unipolaire pour le transport de l'énergie dans un réseau de distribution de fréquence 60 Hz tel que définit sur la Figure 7.1 (Radu, 2011). Les hypothèses de calcul suivantes seront considérées :

- une tension de distribution triphasée nominale $U_n = 125 \text{ kV}$;
- les dimensions du câble telles que $r_0 = 19 \text{ mm}$, $r_1 = 20 \text{ mm}$, $r_2 = 30 \text{ mm}$, $r_3 = 33 \text{ mm}$, $r_4 = 37 \text{ mm}$;

- la permittivité relative du polyéthylène est $\varepsilon_{r_{PE}} = 2.3$, sa tangente de perte est $\tan(\delta) = 10^{-4}$, sa masse volumique $\rho = 917 \text{ kg.m}^{-3}$ et son coût massique $C_{m_{PE}} = 1.5 \text{ \$/kg}$ (Maréchal, 2011, p. 18);
- un coût massique pour les nano-glaises avant la modification de surface $C_{m_{nano-glaises brutes}} = 150 \text{ \$/kg}$ et les nano-glaises traitées de $C_{m_{nano-glaises}} = 1000 \text{ \$/kg}$ (Gloaguen et Lefebvre, 2007).

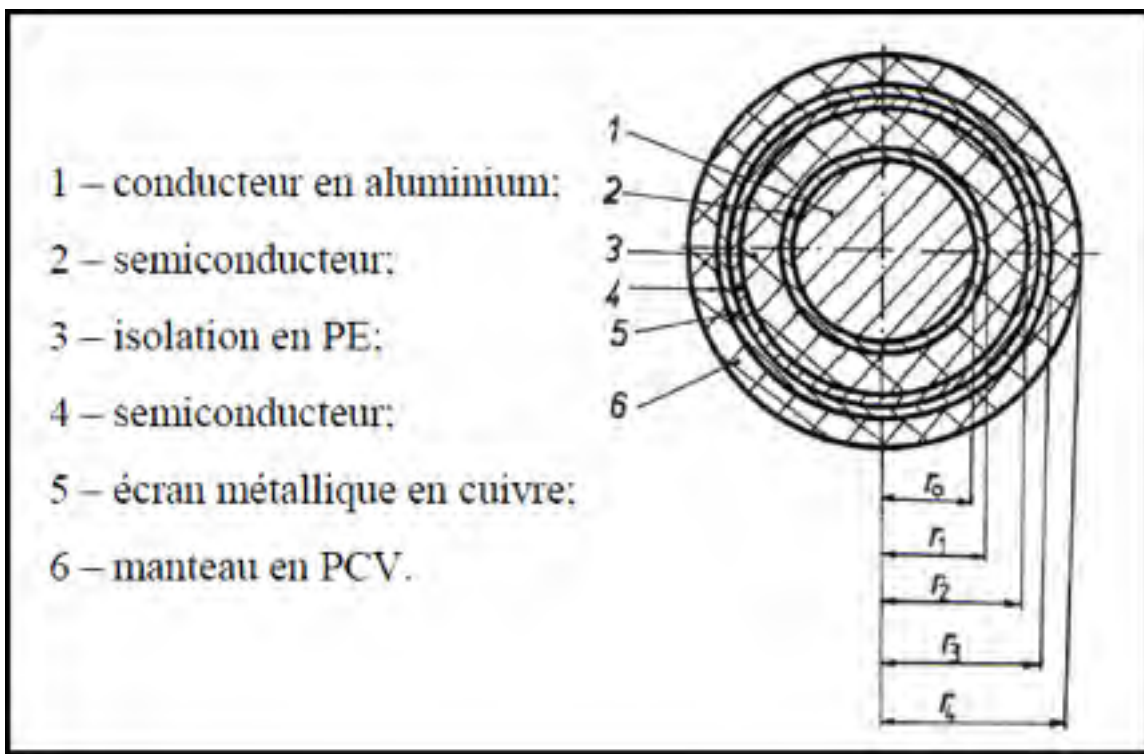


Figure 7.1 Structure d'un câble unipolaire de distribution typique avec isolation en polyéthylène
 Tirée de Radu (2011)

Le volume par unité de longueur de l'isolation \mathcal{V}_l de ce câble est tel que

$$\mathcal{V}_l = \pi(r_2^2 - r_1^2) = 1.6 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \quad (7.2)$$

Le coût par unité de longueur de l'isolation en polyéthylène $C_{l_{PE}}$ de ce câble est tel que

$$C_{l_{PE}} = \mathcal{V}_l \times \rho_{PE} C_{m_{PE}} = 2.16 \text{ \$/km} \quad (7.3)$$

Posons E_1 , le champ électrique maximale correspondant au champ maximal pour l'interface interne du diélectrique soit le rayon r_1 . E_1 est défini tel que

$$E_1 = \frac{U_n}{r_1 \times \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} = 8.9 \text{ MV.m}^{-1} \quad (7.4)$$

Supposons maintenant que en remplaçant l'isolation par une isolation nanostructurée avec une matrice LLDPE et une composition massique en nano-glaises de 3%, la rigidité augmente de 14% tel que mentionné au Chapitre 6. En conservant la tension d'utilisation du câble, il est possible de réduire l'épaisseur de l'isolant de telle sorte que le nouveau champ électrique maximal E'_1 soit 14% plus grand que précédemment. En posant r'_2 , le nouveau rayon extérieur du câble,

$$r'_2 = r_1 \times e^{\frac{U}{r_1 E'_1}} = 28.5 \text{ mm} \quad (7.5)$$

La diminution de l'épaisseur de l'isolation est donc $\Delta e = 1.5 \text{ mm}$ soit une diminution de 15%. Le nouveau volume par unité de longueur \mathcal{V}'_l est donc

$$\mathcal{V}'_l = \pi (r'^2_2 - r^2_1) = 1.3 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \quad (7.6)$$

Soit une diminution en volume de -17%. Le nouveau coût par unité de longueur de l'isolation nanostructurée $C_{l_{nano-glaises}}$ de ce câble est tel que

$$\begin{aligned} C_{l_{nano-glaises}} &= \mathcal{V}'_l \rho_{PE} (C_{m_{PE}}(1 - 0.03) + 0.03 \times C_{m_{nano-glaises}}) \\ &= 37.6 \text{ \$/km} \end{aligned} \quad (7.7)$$

Soit un surcoût par unité de longueur de 35.4 \$/km. On notera que la diminution du diamètre r_2 entraîne la diminution des diamètres du semi-conducteur externe, de l'écran métallique et de la gaine en PCV mais le gain financier est négligeable devant le surcoût introduit par l'isolation nanostructurée. Le surcoût de la modification de la surface des nanoglaises afin de la rendre compatible avec le polymère est ici le plus important. De plus, il n'a pas été question ici du surcoût très important engendré par l'augmentation des pertes diélectriques d'un facteur 1000. Enfin, un certain nombre de paramètres limite cette étude tels que la variation de la rigidité diélectrique avec l'épaisseur et la température, le vieillissement et la durée de vie des nanodiélectriques ou même la variation de la conductivité thermique. Toutefois, cette analyse des coûts se voulait un pas vers le futur car, malgré ces limites, un certain nombre de paramètres indépendants ou conjugués pourrait rendre la nanostructuration des câbles intéressante dans l'avenir :

- la diminution combinée des coûts d'extraction et de modification surfacique des nanoglaises par une production industrielle ou le remplacement par des nanoparticules telles que les nano-silices moins dispendieuses et/ou plus performantes pour l'application visée;
- l'augmentation de la rigidité diélectrique des nanodiélectriques et la diminution simultanée des pertes diélectriques pour des faibles pourcentages de nanoglaises. Ceci pouvant être potentiellement possible par une optimisation des procédés de fabrication.
- l'augmentation du prix du polyéthylène dû à la raréfaction des ressources pétrolières;
- l'augmentation de la durée de vie moyenne des câbles nanostructurés vis-à-vis des câbles avec isolation polymérique brute;
- la possibilité de produire industriellement des câbles nanostructurés sans changement majeur des chaînes de production. Une simple mise à niveau de l'extrudeuse étant nécessaire;
- la possibilité d'augmenter la puissance apparente circulant dans le câble par la réduction de l'épaisseur de l'isolation. En effet, la diminution de cette épaisseur permet une meilleure dissipation thermique de la chaleur générée dans l'âme conductrice du câble et il serait donc possible d'augmenter l'intensité dans le câble;

- la nécessité de diminuer le diamètre des câbles souterrains par manque de place dans les conduits déjà existants. En effet, les travaux de génie civil pour enterrer ces câbles s'avèrent particulièrement dispendieux.

CONCLUSION

Afin de répondre aux enjeux énergétiques du présent et du futur et en lien avec le remplacement des câbles souterrains arrivant en fin de vie, l'amélioration de la pièce critique qu'est l'isolation prend tout son sens. Les nanodiélectriques, dont le concept a été développé en 2001, consiste en l'inclusion de particules dont au moins une des trois dimensions spatiales a une dimension nanométrique dans une matrice polymérique. Les nouvelles caractéristiques de cette classe distincte de matériaux isolants semblant reliées au rôle de l'interface ainsi créée.

Le présent mémoire propose l'étude de nanodiélectriques basés sur une matrice polymérique de polyéthylène linéaire basse densité dans lequel on disperse et intercale par extrusion différentes compositions massiques de nanoparticules de glaise fournies sous la forme d'un mélange maître commercial. Cette méthode de préparation permettant de limiter les manipulations des nanoparticules pendant la phase de fabrication mais aussi de viser un transfert technologique rapide depuis un stade de laboratoire jusqu'à une production industrielle.

Pour l'évaluation des caractéristiques diélectriques des nanodiélectriques ainsi préparés, deux techniques de mesures principales sont utilisées : la spectroscopie diélectrique et la rigidité diélectrique. La première permettant l'accès à la permittivité complexe en lien avec les phénomènes de polarisation et de conduction des diélectriques et la deuxième permettant l'accès aux propriétés de rupture et de dégradation diélectrique. Or ces mesures présentent un biais inhérent et des limites de mesure qu'il convient de quantifier et de maîtriser afin d'assurer la fiabilité et la reproductibilité des résultats ainsi que la pertinence des interprétations.

La spectroscopie diélectrique regroupe et combine la spectroscopie fréquentielle et la spectroscopie temporelle, les résultats pouvant être transposables d'un domaine à l'autre afin de permettre l'étude des propriétés sur de larges plages de fréquence. Après avoir caractérisé

les défauts liés à la non-planéité des échantillons, une étude fréquentielle comparative a été menée sur la solution de la métallisation des surfaces par pulvérisation cathodique maintes fois proposée dans la littérature scientifique mais peu caractérisée. La conclusion de cette étude est que bien que la métallisation des surfaces compense la sous-estimation de la permittivité introduite par la non-planéité des surfaces, la diffusion de l'or dans la matrice polymérique va aussi introduire des artefacts de mesures qu'il convient de ne pas confondre avec la réponse des diélectriques. De plus et concernant la spectroscopie temporelle, la contribution de l'effet mémoire sur la mesure a été quantifiée et considérée comme négligeable pour les temps d'acquisition considérés. Enfin, la validité expérimentale des approches des transpositions des résultats du domaine temporel au domaine fréquentiel que ce soit par l'approximation d'Hamon ou par une transformée de Fourier analytique a aussi été confirmée ce qui permet donc d'étudier les réponses diélectriques sur des plages fréquentielles de 9 décades.

La rigidité diélectrique, bien qu'étant une mesure statistique usuelle et standardisée par des normes internationales, est fortement dépendante des conditions de la mesure et en particulier de la dispersion de l'épaisseur. Toutefois, l'arrivée des nanodiélectriques a amené de nouvelles problématiques concernant la fiabilité des mesures comparatives pour différentes compositions massiques. L'étude de l'influence de l'épaisseur des échantillons et du milieu environnant sur la variation relative des paramètres Weibull a été menée et permet de conclure que tant l'épaisseur que le milieu ambiant vont influencer sur cette variation relative pouvant mener à des interprétations opposées selon les conditions de la mesure. La caractérisation du mécanisme de rupture ainsi que le contrôle, ou au moins la minimisation ou la quantification, des paramètres extérieurs à la mesure s'avère ainsi nécessaire pour tirer des conclusions représentatives des mesures de rigidité diélectrique.

En tenant compte des biais et des limites de mesures exprimées précédemment, la réponse diélectrique et la conductivité des nanodiélectriques polyéthylène/nano-glaises ont été étudiées. On note l'apparition de deux pics de polarisation interfaciale dont l'intensité augmente avec la concentration en nano-glaises pour les nanodiélectriques et qui n'existent

pas dans la matrice polymérique brute. Ces pics étant étalés sur de larges plages fréquentielles (4 décades) et ayant tendance à se décaler vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la température. Il est vraisemblable que ces pics soient liés à la présence d'interfaces entre le polymère et les nano-glaises et qu'ils soient dépendants des conditions de fabrications telles que la dispersion, l'intercalation et la teneur en humidité des nanoparticules. De plus, la matrice de polyéthylène brute semble présenter un comportement non-linéaire relatif à de l'injection de charges pour un champ électrique relativement bas qui pourrait indiquer une possible oxydation du polyéthylène. L'ajout des nano-glaises semble agir comme une barrière contre ce phénomène mais semble aussi favoriser la conduction en augmentant le transport de charges ioniques et l'influence de l'humidité.

De même, en tenant compte de l'influence des paramètres extérieurs, la rigidité diélectrique des nanodiélectriques a été étudiée et comparée. L'ajout de nanoparticules semble ainsi augmenter la rigidité diélectrique des nanodiélectriques en lien avec un mécanisme de rupture par décharges partielles prédominant. Les nano-glaises jouant là encore le rôle d'une barrière au développement de canaux de ruptures tant depuis la surface qu'à l'interne des échantillons. Enfin, il paraît difficile d'interpréter la saturation apparente de la rigidité diélectrique pour des compositions massiques de 5% car tant les conditions de fabrication des nanodiélectriques que des paramètres extérieurs pourraient influencer la mesure.

En lien avec une application dans les câbles souterrains, l'analyse succincte des coûts induits par la nanostructuration des isolations permet de garder à l'esprit les perspectives nouvelles qui s'ouvrent à l'industrie dans un contexte technico-économique pertinent. Si la différence actuelle induite par la nanostructuration ne présente pas un avantage compétitif immédiat, l'avenir donnera la réponse.

Afin de compléter cette étude et d'aller plus loin dans la compréhension du rôle de l'interface, il aurait été possible de caractériser la charge d'espace, la résistance aux décharges partielles et même l'endurance diélectrique des échantillons. Un plus grand contrôle en amont des paramètres de fabrication des échantillons et en aval de la

caractérisation de l'intercalation et de la dispersion des nano-glaises aurait aussi été bénéfique pour aller plus loin dans les interprétations des résultats en lien avec l'interface. De plus, un nombre de compositions massiques supérieur aurait permis de vérifier si un phénomène de percolation était susceptible de prendre place au sein des nanodiélectriques ou pour étudier plus précisément la variation des caractéristiques diélectriques en fonction de la composition massique. Pour conclure, la maîtrise des paramètres de fabrication ainsi que la compréhension des mécanismes prenant place aux dimensions nanométriques des interfaces semblent être à la fois le nœud et la clé du problème.

ANNEXE I

FONCTION DE RÉPONSE DIÉLECTRIQUE

Pour un diélectrique homogène, isotrope et linéaire, on peut définir la fonction de réponse diélectrique $f(t)$ qui représente le retard temporel de la réponse d'un milieu diélectrique à une excitation électrique spécifique. Soit en considérant la distribution de Dirac δ et une impulsion électrique tel que $\vec{E}\delta = cst$, on peut exprimer la dépendance temporelle de la polarisation $\vec{P}(t)$ d'un diélectrique tel que (Jonscher, 1990)

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \vec{E} \delta \times f(t) \quad (\text{A I-1})$$

Selon Jonscher (1983, pp. 36-42), le principe de causalité implique qu'il ne peut y avoir de réaction avant l'action donc

$$f(t) \equiv 0 \text{ pour } t < 0 \quad (\text{A I-2})$$

De plus, nous excluons les matériaux ayant une polarisation permanente (comme les ferroélectriques et les électrets), ce qui se traduit par

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \vec{P}(t) = \lim_{t \rightarrow +\infty} f(t) = 0 \quad (\text{A I-3})$$

En considérant le champ électrique $\vec{E}(t)$ comme la somme d'impulsion électrique $\vec{E}(t)dt$ et en appliquant le théorème de superposition, on peut réécrire l'équation (1.17) pour exprimer la polarisation comme une convolution

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \int_0^{+\infty} f(\tau) \vec{E}(t - \tau) d\tau \quad (\text{A I-4})$$

En faisant abstraction de la notation vectorielle et en appliquant la loi d'Ampère exprimant la densité de courant total traversant le diélectrique comme la somme de la densité de courant de conduction directe et de la densité de courant de déplacement tel que

$$J(t) = \sigma_{dc}E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} \quad (\text{A I-5})$$

avec σ_{dc} , la conductivité directe du diélectrique et en combinant les équations (1.16), (A I-4) et (A I-5), on obtient l'expression de la densité de courant total $J(t)$ traversant le matériau diélectrique en fonction du champ électrique $E(t)$ tel que

$$J(t) = \sigma_{dc}E(t) + \varepsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \left[E(t) + \int_0^{+\infty} f(\tau)E(t - \tau)d\tau \right] \quad (\text{A I-6})$$

On notera que le premier terme de cette équation est donc relatif à la densité du courant de conduction directe du diélectrique et que le deuxième terme relatif à la densité de courant de déplacement du diélectrique est lui-même la somme des polarisations rapides dues aux charges libres et des polarisations lentes dues aux charges liées.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Bibliographie

- Agarwal, V. K., H. M. Banford, B. S. Bernstein, E. L. Brancato, R. A. Fouracre, G. C. Montanari, J. L. Parpal, J. N. Seguin, D. M. Ryder et J. Tanaka. 1995. « The mysteries of multifactor ageing ». *Electrical Insulation Magazine, IEEE*, vol. 11, n° 3, p. 37-43.
- Aguet, M, et M Ianoz. 2001. *Haute tension*, Réimpr. de la 2e éd. Coll. « Traité d'électricité de l'Ecole polytechnique fédérale de Lausanne », vol. 22. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, ix, 425 p.
- American Society for Testing and Materials. 2007. *Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials*. ASTM D257-07 Standard. West Conshohocken (PA), 18 p.
- American Society for Testing and Materials. 2009. *Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Materials at Commercial Power Frequencies*. ASTM D149-09 Standard. West Conshohocken (PA), 13 p.
- American Society for Testing and Materials. 2011. *Standard Test Methods for AC Loss Characteristics and Permittivity (Dielectric Constant) of Solid Electrical Insulation*. ASTM D150-11 Standard. West Conshohocken (PA), 20 p.
- Anton, A. 2003. « Matériaux isolants solides: Caractéristiques électriques ». *Techniques de l'ingénieur.*, vol. 3, n° D2315, p. 1-16.
- Arora, R., et W. Mosch. 2011. *High Voltage and Electrical Insulation Engineering*, 57. Wiley-IEEE Press.
- Babusiaux, D., et P.R. Bauquis. 2007. « Que penser de la raréfaction des ressources pétrolières et de l'évolution du prix du brut? ». *Les cahiers de l'économie*. En ligne. Vol. 66.
- Banhegyi, G. 1986. « Comparison of electrical mixture rules for composites ». *Colloid & Polymer Science*, vol. 264, n° 12, p. 1030-1050.
- BAUR Prüf- und Messtechnik GmbH 2010. « Testeur d'huile BAUR DTA100 C : Fiche de données ». 2 p. < http://www.baur.at/fileadmin/ASSETS/products/DTA/DS_836-053_DTA_fr-fr.pdf >.

- Bellucci, F., D. Fabiani, G. C. Montanari et L. Testa. 2010. « The Processing of Nanocomposites Dielectric Polymer Nanocomposites ». In, sous la dir. de Nelson, J. Keith. p. 31-64. Springer US. < http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4419-1591-7_2 >.
- Blythe, A.R., et D. Bloor. 2005. *Electrical properties of polymers*. Cambridge Univ Pr.
- Borsi, H., K. Durnke et E. Gockenbach. 1999. « Relation between faults and generated gases in transformer liquids ». In., p. 487-490. IEEE.
- Borsi, H., et U. Schroder. 1994. « Initiation and formation of partial discharges in mineral-based insulating oil ». *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 1, n° 3, p. 419-425.
- Cao, Y., P.C. Irwin et K. Younsi. 2004. « The future of nanodielectrics in the electrical power industry ». *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 11, n° 5, p. 797-807.
- Capps, R. N., et J. Burns. 1991. « Comparison of viscoelastic and dielectric relaxations as a function of carbon black loading in butyl and chlorobutyl rubber ». *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 131–133, Part 2, n° 0, p. 877-882.
- Chaloupka, A., P. Šimek, P. Šutta et V. Švorčík. 2010. « Influence of substrate on properties of gold nanolayers ». *Materials Letters*, vol. 64, n° 11, p. 1316-1318.
- Coelho, R., et B. Aladenize. 1993. *Les diélectriques : propriétés diélectriques des matériaux isolants*. Coll. « Traité des Nouvelles Technologies série Matériaux ». Paris (France): Hermès, 230 p.
- Cygan, P., et J. R. Laghari. 1990. « Models for insulation aging under electrical and thermal multistress ». *Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 25, n° 5, p. 923-934.
- Cygan, S., et J. R. Laghari. 1987. « Dependence of the Electric Strength on Thickness Area and Volume of Polypropylene ». *Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. EI-22, n° 6, p. 835-837.
- Dakin, TW. 2006. « Conduction and polarization mechanisms and trends in dielectric ». *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 22, n° 5, p. 11-28.
- Danikas, M., et T. Tanaka. 2009. « Nanocomposites-a review of electrical treeing and breakdown ». *Electrical Insulation Magazine, IEEE*, vol. 25, n° 4, p. 19-25.
- Daran-Daneau, C., É. David, M. F. Fréchette et S. Savoie. 2012. « Influence of the Surrounding Medium on the Dielectric Strength Measurement of LLDPE/clay

- Nanocomposites. ». In *2012 IEEE International Symposium on Electrical Insulation (ISEI)*. (San Juan (PR), USA, 10-13 juin 2012).
- David, É. 2010a. *Matériaux diélectriques : Chapitre 3 - Propriétés diélectriques statiques*. Coll. « Notes du cours SYS-862 Matériaux diélectriques ». Montréal: École de Technologie Supérieure.
- David, É. 2010b. *Matériaux diélectriques : Chapitre 4 - Diélectrique soumis à un champ variable*. Coll. « Notes du cours SYS-862 Matériaux diélectriques ». Montréal: École de Technologie Supérieure.
- David, É., C. Daran-Daneau, M. F. Fréchette, B. Zazoum, A.D. Ngo et S. Savoie. 2012. « Dielectric Response of LLDPE/Clay Nanocomposite Melt Compounded from a Masterbatch ». In *2012 IEEE International Symposium on Electrical Insulation (ISEI)*. (San Juan (PR), USA, 10-13 juin 2012).
- Debye, P.J.W. 1929. *Polar molecules*. New York: Dover.
- Dissado, L.A., et J.C. Fothergill. 1992. *Electrical degradation and breakdown in polymers*, 9. Peter Peregrinus Ltd.
- Dissado, Leonard A., et Robert M. Hill. 1984. « Anomalous low-frequency dispersion. Near direct current conductivity in disordered low-dimensional materials ». *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, vol. 80, n° 3, p. 291-319.
- Dugdale, D. 1993. *Essentials of electromagnetism*. New York (NY), USA: American Institute of Physics, XIV, 361 p.
- Elsevier Advance Technology. 2009. « Nanocor unveils new nanoMax masterbatch products ». *Additives for Polymers*. Vol. 2009, n° 6, p. 4. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306374709700983> >.
- Exxon Corporation Pétrolière Impériale. 2007. « VoltEsso Huiles Isolantes de Très Haute Qualité : Fiche Technique ». En ligne. 3 p. < http://www.imperialoil.ca/Canada-Francais/Files/Products_Lubes/IOCAFRWPOESVoltesso.pdf >.
- Faupel, Franz, Ralf Willecke et Axel Thran. 1998. « Diffusion of metals in polymers ». *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 22, n° 1, p. 1-55.
- Fischer, P., et P. Röhl. 1977. « Transient currents in oxidized low-density polyethylene ». *Mehrphasige Polymersysteme*, p. 149-153.

- Fothergill, J. C. 2007. « Ageing, Space Charge and Nanodielectrics: Ten Things We Don't Know About Dielectrics ». In *Solid Dielectrics, 2007. ICSD '07. IEEE International Conference on.* (8-13 July 2007), p. 1-10.
- Fournié, R., et R. Coelho. 2000. « Diélectriques: Bases théoriques ». *Techniques de l'ingénieur*, vol. 3, n° D2300, p. 1-18.
- Fréchette, M. F. 2009. « Innovation in dielectric materials: from macro to nanoscales ». In *Electrical Insulation Conference, 2009. EIC 2009. IEEE.* (May 31 2009-June 3 2009), p. 514-523.
- Fréchette, M. F., et C. W. Reed. 2007. « The role of molecular dielectrics in shaping the interface of polymer nanodielectrics ». In *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2007. CEIDP 2007. Annual Report - Conference on.* (14-17 Oct. 2007), p. 279-285.
- Fréchette, M. F., M. Trudeau, H. D. Alamdari et S. Boily. 2001. « Introductory remarks on nanodielectrics ». In *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2001 Annual Report. Conference on.* (2001), p. 92-99.
- Fréchette, M. F., M. L. Trudeau, H. D. Alamdar et S. Boily. 2004. « Introductory remarks on nanodielectrics ». *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 11, n° 5, p. 808-818.
- Fréchette, M. F., A. Vijn, L. Utracki, M. Trudeau, A. Sami, C. Laurent, P. Morshuis, T. Andritsch, R. Kochetov, A. Vaughan, É. David, J. Castellon, D. Fabiani, S. Gubanski, J. Kindersberger, C. Reed, A. Krivda, J. Fothergill, S. Dodd, F. Guastavino et H. Alamdari. 2010. « Nanodielectrics: A panacea for solving all electrical insulation problems? ». In *Solid Dielectrics (ICSD), 2010 10th IEEE International Conference on.* (4-9 July 2010), p. 1-29.
- Fréchette, M.F. 2004. « Reflecting on material trends: the case of nanodielectrics ». *Proc. 35th Sympos. electrical and electronics insulating materials and applications in systems, Tokyo, Japan*, p. 25-32.
- Gloaguen, J.M., et J.M. Lefebvre. 2007. « Nanocomposites Polymeres Silicates en Feuilletés ». *Techniques de l'ingénieur.*, n° AM5205, p. 1-19.
- Groupe EDF. 2011. « Activités et Développement Durable 2010 ». En ligne. 109 p. < http://www.edf.com/html/RA2010/pdf/EDF2010_full_vf.pdf >. Consulté le 27 octobre 2011.
- Hamon, B.V. 1952. « An approximate method for deducing dielectric loss factor from direct-current measurements ». *Proceedings of the IEE-Part IV: Institution Monographs*, vol. 99, n° 3, p. 151-155.

- Hatakeyama, Yoshikiyo, Kei Onishi et Keiko Nishikawa. 2011. « Effects of sputtering conditions on formation of gold nanoparticles in sputter deposition technique ». *RSC Advances*, vol. 1, n° 9, p. 1815-1821.
- Helgee, B., et P. Bjellheim. 1991. « Electric breakdown strength of aromatic polymers: dependence on film thickness and chemical structure ». *Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 26, n° 6, p. 1147-1152.
- Helgeson, A. 2000. « Analysis of dielectric response measurement methods and dielectric properties of resin-rich insulation during processing ». Stockholm, Kungl Tekniska Högskolan, 221 p.
- Hill, R. M., et L. A. Dissado. 1983. « Theoretical basis for the statistics of dielectric breakdown ». *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 16, n° 11, p. 2145.
- Hwang, Jin-Ha, K. S. Kirkpatrick, T. O. Mason et E. J. Garboczi. 1997. « Experimental limitations in impedance spectroscopy:: Part IV. Electrode contact effects ». *Solid State Ionics*, vol. 98, n° 1-2, p. 93-104.
- Hydro-Québec. 2011. « Rapport Annuel 2010 ». En ligne. 116 p. < http://www.hydroquebec.com/publications/fr/rapport_annuel/pdf/rapport-annuel-2010.pdf >. Consulté le 20 octobre 2011.
- Institution of Electrical and Electronics Engineers. 2005. *IEEE Guide for the Statistical Analysis of Electrical Insulation Breakdown Data*. IEEE Std 930-2004, 41 p.
- International Electrotechnical Commission. 1969. *Méthodes recommandées pour la détermination de la permittivité et du facteur de dissipation des isolants électriques aux fréquences industrielles, audibles et radioélectriques (ondes métriques comprises)*. IEC 60250-1, 56 p.
- International Electrotechnical Commission. 1998. *Electrical Strength of insulating materials, Test methods, Part 1: Tests at power frequencies*. IEC 60243-1 ed 2.0, 47 p.
- Jackson, J.D. 1999. *Classical electrodynamics*. New York (NY), USA: John Wiley & Sons, 808 p.
- Jonscher, A.K. 1983. *Dielectric relaxation in solids*. London (UK): Chelsea Dielectric Press, 380 p.
- Jonscher, A.K. 1990. « The "universal" dielectric response : Part I ». *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 6, n° 2, p. 16-22.
- Jonscher, A.K. 1996. *Universal relaxation law*. London: Chelsea Dielectrics Press, 415 p.

- Kaneko, K., Y. Suzuoki, T. Mizutani et M. Ieda. 1990. « Effect of dipoles on electrical conduction in polymers: I. Numerical calculation ». *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 29, n° part 1, p. 1506-1510.
- Keithley Instruments Inc. 1997. « Model 8009 Resistivity Test Fixture: Instruction Manual ». 35 p. < <http://www.keithley.com/data?asset=1219> >.
- Keithley Instruments Inc. 2010. « 6517B : Electrometer/High Resistance Meter ». 4 p. < <http://www.keithley.com/data?asset=51992> >.
- Khan, I., Z. Wang, J. Dai, I. Cotton et S. Northcote. 2008. « Fault gas generation in ester based transformer fluids and dissolved gas analysis (DGA) ». In., p. 909-913. IEEE.
- Kim, HK, et FG Shi. 2001. « Thickness dependent dielectric strength of a low-permittivity dielectric film ». *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 8, n° 2, p. 248-252.
- Kirchhoff, G. 1877. « Zur Theorie des Condensators ». *Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin*, vol. 42, p. 144-162.
- Kittel, C. 2005. *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition. New York: Wiley, 704 p.
- Kohtoh, M., G. Ueta, S. Okabe et T. Amimoto. 2010. « Transformer insulating oil characteristic changes observed using accelerated degradation in consideration of field transformer conditions ». *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 17, n° 3, p. 808-818.
- Kremer, F., et A. Schönhals. 2003. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Berlin: Springer-Verlag, 729 p.
- Kuffel, E., W. S. Zaengl et J. Kuffel. 2000. *High-voltage engineering : fundamentals*, 2nd éd. Oxford, Angleterre: Newnes, XV, 533 p.
- Lan, T. 2007a. « Nanomer® Nanoclay as Flame Retardation Additives ». En ligne. Nanocor Inc., 15 p. < http://nanocor.com/tech_papers/Pira-Enviro-F-FR-Nanocor-7-20-07%202%20in%201.pdf >.
- Lan, T. 2007b. « Polymer-Clay Nanocomposites : Better Plastics ». En ligne. Nanocor Inc., 33 p. < http://epa.gov/oppt/nano/p2docs/casestudy2_lan.pdf >.
- Lavoie, J-M. 2009. *Notion de mathématique : Calculs d'incertitude*. Coll. « Notes du cours GCH-120 Techniques Analytiques ». Sherbrooke: Université de Sherbrooke. < <http://www.chimie.usherbrooke.ca/cours/gch120/NM.pdf> >.

- Lewis, T. J. 1994. « Nanometric dielectrics ». *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 1, n° 5, p. 812-825.
- Lewis, TJ. 2003. « Breakdown initiating mechanisms at electrode interfaces in liquids ». *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 10, n° 6, p. 948-955.
- Lewis, TJ. 2005. « Interfaces: nanometric dielectrics ». *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, p. 202.
- Li, S., G. Yin, G. Chen, J. Li, S. Bai, L. Zhong, Y. Zhang et Q. Lei. 2010. « Short-term breakdown and long-term failure in nanodielectrics: a review ». *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 17, n° 5, p. 1523-1535.
- Lifshitz, EM, LP Pitaevskii et LD Landau. 1984. *Electrodynamics of Continuous Media*, 2nd éd. Coll. « Course of Theoretical Physics », vol. 8. Butterworth-Heinemann, 460 p.
- Maréchal, P. 2011. « Polyéthylènes basse densité PE-BD et PE-BDL ». *Techniques de l'ingénieur.*, n° AM3310, p. 1-19.
- Martinez-Vega, J. 2010. *Dielectric materials for electrical engineering*. Hoboken, NJ: Wiley-ISTE, 580 p.
- Mason, J. H. 1955. « Breakdown of Solid Dielectrics in Divergent Fields ». *Proceedings of the IEE - Part C: Monographs*, vol. 102, n° 2, p. 254-263.
- Mason, J. H. 1978. « Discharges ». *Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. EI-13, n° 4, p. 211-238.
- Mason, J. H. 1991. « Effects of thickness and area on the electric strength of polymers ». *Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 26, n° 2, p. 318-322.
- Meier, J G., J W. Mani et M. Klüppel. 2007. « Analysis of carbon black networking in elastomers by dielectric spectroscopy ». *Physical Review B*, vol. 75, n° 5, p. 054202.
- Meier, Johann G., et Manfred Klüppel. 2008. « Carbon Black Networking in Elastomers Monitored by Dynamic Mechanical and Dielectric Spectroscopy ». *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 293, n° 1, p. 12-38.
- Menguy, C. 1997. « Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides ». *Techniques de l'ingénieur.*, vol. 3, n° D2310, p. 1-29.
- Midel. 2010. « Midel 7131 : Fluide d'Isolation Diélectrique - Présentation Générale ». En ligne. 2 p. <
http://www.midel.com/uploads/midel/documents/technical/French%20Technical%20Documents/MIDEL_7131_Dielectric_Insulating_Fluid_Overview_Fr.pdf>.

- Myers, H.P. 1997. *Introductory solid state physics*, 2nd Edition. CRC Press, 536 p.
- Nanocor Inc. 2010. « P-802 nanoMax® Polyolefin Masterbatch Product ». En ligne. < http://www.nanocor.com/tech_sheets/P802.pdf >.
- Nelson, J.K. 2007. « Overview of nanodielectrics: insulating materials of the future ». In., p. 229-235. IEEE.
- Nelson, J.K. 2010. *Dielectric polymer nanocomposites*. Boston, MA: Springer Verlag, 368 p.
- Nelson, J.K., et J.C. Fothergill. 2004. « Internal charge behaviour of nanocomposites ». *Nanotechnology*, vol. 15, p. 586.
- Nelson, JK. 1983. « Breakdown strength of solids ». *Engineering dielectrics*, vol. 2, p. 445-520.
- Nova Chemicals Inc. 2010. « Product Data Sheet : SURPASS FPS 117 Series ». En ligne. < http://www.novachemicals.com/appl/prodfinder/docs/Polyethylene/DS/SURPASSFPS117_Series_DS_EN.pdf >.
- Novocontrol Technologies. 2004a. « Alpha-A, Alpha and Beta High Performance Dielectric, Conductivity and Electrochemical Impedance Analyzers ». 6 p. < http://www.novocontrol.de/pdf_s/alpha.pdf >.
- Novocontrol Technologies. 2004b. « Test Interfaces for Alpha-A Modular Measurement System ». 7 p. < http://www.novocontrol.de/pdf_s/ti_tech.pdf >.
- Novocontrol Technologies. 2008. « Alpha-A : Advanced Mainframe Analyzer for new measurement solutions ». 2 p. < <http://www.novocontrol.de/brochures/Alpha-A%202008.pdf> >.
- Novocontrol Technologies. 2009. « Quatro Cryosystem ». 2 p. < <http://www.novocontrol.de/brochures/Quatrocryo.pdf> >.
- Novocontrol Technologies. 2010. « Alpha-A Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Modular Measurement System : Technical Specification Alpha-A Mainframe ZGS, ZG4 and ZG2 Test Interfaces ». 10 p. < http://www.novocontrol.de/pdf_s/alph_a_spec.pdf >.
- Paul, D.R., et CB Bucknall. 2000. *Polymer blends*. New York: Wiley, XXXIV, 1190 p.
- Pays, M., M. Charoy, L. Deschamps, E. Dorison, P. Gauthier, J.P. Isnard et A. Pinet. 1994a. « Câbles de transport d'énergie: Applications ». *Techniques de l'ingénieur.*, vol. 9, n° D4521, p. 1-19.

- Pays, M., M. Charoy, L. Deschamps, E. Dorisson, P. Gauthier, J.-P. Isnard et A. Pinet. 1994b. « Câbles de transport d'énergie : Technologies. Caractéristiques. ». *Techniques de l'ingénieur.*, vol. 9, n° D4520, p. 1-32.
- Pearson Electronics Inc. 2004. « Pearson Current Monitor Model 6600 ». 1 p. < <http://www.pearsonelectronics.com/pdf/6600.pdf> >.
- Petro-Canada. 2009. « Lumionol TR/TRi : High Efficiency Electrical Insulating Fluid ». En ligne. 2 p. < <http://lubricants.petro-canada.ca/pdf/IM-1290UK.pdf> >.
- Pinel, B., et F. Duchateau. 1999. « Fonction isolation dans les matériels électriques ». *Techniques de l'ingénieur.*, vol. 3, n° D2302, p. 1-18.
- Pirotte, P. 2000. « Réseaux aériens d'énergie électrique et effet de couronne ». *Bulletin Scientifique-Association des Ingénieurs sortis de l'institut d'électricité Montefiore*, vol. 113, n° 2, p. 30-41.
- Power Diagnostix Systems GmbH. 2012. « ICMSysystem : Digital Partial Discharge Ddetector ». 2 p. < <http://www.pdix.com/pdf/icmsystem.pdf> >.
- Radu, I. 2011. *Haute Tension*. [Notes du cours ELE6423 : Haute Tension]. Montréal: Ecole Polytechnique de Montréal.
- Raju, G.G. 2003. *Dielectrics in electric fields*, 19. CRC.
- Reed, C. W. 2010. « The Chemistry and Physics of the Interface Region and Functionalization Dielectric Polymer Nanocomposites ». In, sous la dir. de Nelson, J. Keith. p. 95-131. Springer US. < http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4419-1591-7_4 >.
- Röhl, P. 1985. « Dispersive hopping transport of electrons in polyethylene ». *Siemens Forschungs-und Entwicklungsberichte*, vol. 14, n° 3, p. 104-113.
- Roy, M., J. K. Nelson, R. K. MacCrone, L. S. Schadler, C. W. Reed et R. Keefe. 2005a. « Polymer nanocomposite dielectrics-the role of the interface ». *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 12, n° 4, p. 629-643.
- Roy, M., C. W. Reed, R. K. MacCrone, L. S. Schadler, J. K. Nelson, R. Keefe et W. Zenger. 2005b. « Evidence for the role of the interface in polyolefin nanocomposites ». In *Electrical Insulating Materials, 2005. (ISEIM 2005). Proceedings of 2005 International Symposium on*. (5-9 June 2005) Vol. 1, p. 223-226 Vol. 1.

- Runt, J.P., et J.J. Fitzgerald. 1997. *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials : Fundamentals and Applications*. Washington (DC): American Chemical Society, 461 p.
- Schaumburg, G. 1997. « On the accuracy of dielectric measurements ». *Novocontrol, Dielectrics Newsletter*, n° 8, p. 5-10. < <http://www.novocontrol.de/newsletter/DNL08.PDF> >.
- Scott, AH, et HL Curtis. 1939. « Edge correction in the determination of dielectric constant ». *Journal of Research*, p. 747-775.
- Segui, Y. 2000. « Diélectriques : Courants de conduction ». *Techniques de l'Ingénieur*, vol. 3, n° D2301, p. 1-12.
- Serway, R.A., et J.W. Jewett. 2009. *Physics for scientists and engineers : with modern physics*, 8th éd. vol. 2. Belmont, (CA) USA: Brooks/Cole.
- Shao, Y., K. Sheu, DH Damon, SJ Huang et JF Johnson. 1989. « Dielectric strength of crosslinked polyethylene: the effects of the volatile products of the crosslinking reaction ». In., p. 465-470. IEEE.
- Sillars, RW. 1937. « The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes ». *Wireless Section, Institution of Electrical Engineers-Proceedings of the*, vol. 12, n° 35, p. 139-155.
- Tanaka, T. 2005. « Dielectric nanocomposites with insulating properties ». *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 12, n° 5, p. 914-928.
- Tanaka, T. 2006. « Interpretation of Several Key Phenomena Peculiar to Nano Dielectrics in terms of a Multi-core Model ». In *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2006 IEEE Conference on*. (15-18 Oct. 2006), p. 298-301.
- Tanaka, T., A. Bulinski, J. Castellon, M. Frechette, S. Gubanski, J. Kindersberger, GC Montanari, M. Nagao, P. Morshuis et Y. Tanaka. 2011a. « Dielectric properties of XLPE/Sio2 nanocomposites based on CIGRE WG D1. 24 cooperative test results ». *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 18, n° 5, p. 1482-1517.
- Tanaka, T., J. Kindersberger, M. F. Fréchette, S. Gubanski, A. Vaughan, S. Sutton, P. Morshuis, J-P. Mattmann, G. C. Montanari, C. Reed, A. Krivda, J. Castellon, T. Shimizu, S. Péliou et M. Nagao (Eds). 2011b. *Polymer Nanocomposites : Fundamentals and Possible Applications to Power Sectors*. Coll. « CIGRE WG D1.24 ». Paris: CIGRE, 115 p.

- Teyssedre, G., et L. Boudou. 2010. « Polymères et composites pour l'électrotechniques ». *Techniques de l'ingénieur.*, n° D2335, p. 1-19.
- Tourelle, A. 2009. « Mesures électriques des matériaux diélectriques solides ». *Techniques de l'ingénieur. Mesures et contrôle*, n° R1115v2, p. 1-18.
- Trudel, Carl. 2011. « Développement d'un nanocomposite constitué de polyéthylène linéaire à basse densité (LLDPE) et d'argile : paramètres de fabrication et propriétés mécaniques en traction ». Montréal, École de technologie supérieure, 102 p.
- Utracki, L. 2011. « Clay-containing polymeric nanocomposites ». *SPE Plastics Research Online*.
- Vaughan, A.S., S.G. Swinger et Y. Zhang. 2006. « Polyethylene Nanodielectrics: The Influence of Nanoclays on Structure Formation and Dielectric Breakdown ». *IEEE Transactions on Fundamentals and Materials*, vol. 126, p. 1057-1063.
- Von Hippel, A.R. 1995. *Dielectric materials and applications*, 2nd éd. Boston (MA), USA: Artech House, XII, 438 p.
- White, J.S. 1969. « The moments of log-Weibull order statistics ». *Technometrics*, p. 373-386.
- Whitehead, S. 1951. *Dielectric breakdown of solids*, 8. Clarendon Press Oxford.
- Zazoum, B., A.D. Ngo, É. David, C. Daneau et M. F. Fréchette. 2011. « Morphology characteristics, thermal properties and dielectric breakdown of LLDPE/clay nanocomposites ». In *The 26th ASC Technical Conference (The 2nd Joint US-Canada Conference on Composite)*. (Montréal (QC), Canada, 26-28 septembre 2011).